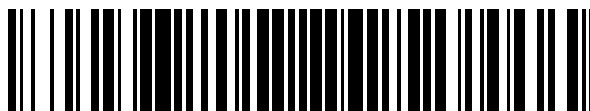


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 534**

51 Int. Cl.:

C09D 167/06 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2011** **E 11719231 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015** **EP 2566925**

54 Título: **Composición de recubrimiento en polvo curable por calor de baja temperatura que comprende una resina de poliéster cristalina, una resina amorfa y un peróxido**

30 Prioridad:

06.05.2010 EP 10162167

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

19.10.2015

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

Het Overloon 1

6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

MISEV, TOSKO ALEXANDAR;

MOLHOEK, LEENDERT JAN;

JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS;

BOS, MATTHIAS JOHANNES CORNELIS;

DE LANGE, GERRIT JOHANNES y

DIJKSTRA, GERBERT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 548 534 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 en polvo curable por calor de baja temperatura que comprende una resina de poliéster cristalina, una resina amorfa y un peróxido.

- 5 La invención se refiere a una composición de recubrimiento en polvo curable por calor, un procedimiento para la preparación de la misma, un procedimiento para recubrir un sustrato con dicha composición, un sustrato recubierto con dicha composición y/o al uso de la composición de recubrimiento en polvo curable por calor.

10 Las composiciones de recubrimiento en polvo (comúnmente referidas como "polvos") que son materiales sólidos, sueltos, finamente divididos, secos, a temperatura ambiente y a presión atmosférica, han adquirido una considerable popularidad en los últimos años sobre las composiciones de recubrimiento líquidas por una serie de razones. Para un polvo los recubrimientos son materiales fáciles de usar y medioambientalmente compatibles puesto que están virtualmente exentos de portadores de disolventes orgánicos volátiles, perjudiciales, que normalmente están presentes en composiciones de recubrimiento líquidas. Por lo tanto, los recubrimientos en polvo liberan pocos, si lo hacen, materiales volátiles al medio ambiente cuando se curan. Esto elimina los problemas de emisión de disolvente asociados a composiciones de recubrimiento líquidas tales como contaminación del aire y peligros para la salud de los trabajadores empleados en operaciones de recubrimiento. Las composiciones de recubrimiento en polvo son también limpias y convenientes para usar puesto que se aplican de una manera limpia sobre el sustrato debido a que están en forma sólida seca. Los polvos se recogen fácilmente en el caso de un vertido y no requieren una limpieza especial y suministros de contención del vertido, como las composiciones de recubrimiento líquidas. Así se mejora la higiene del trabajo. Además, las composiciones de recubrimiento en polvo son esencialmente 100% reciclables puesto que los polvos pulverizados pueden ser recuperados completamente y recombinados con alimentación de polvo fresca. El reciclado de recubrimientos líquidos durante la aplicación con frecuencia no se realiza, lo que conduce a residuos aumentados y costes de eliminación de residuos peligrosos. Además, las composiciones de recubrimiento en polvo están listas para usar, es decir, no se requiere reducción o dilución.

25 Las composiciones de recubrimiento en polvo se aplican típicamente sobre un sustrato por un procedimiento de pulverización electrostática; la composición de recubrimiento en polvo se dispersa en una corriente de aire y se hace pasar por un campo de descarga de corona donde las partículas adquieren una carga electrostática. Las partículas cargadas son atraídas a, y depositadas sobre, el artículo molido que se tiene que recubrir. El artículo normalmente a temperatura ambiente, se pone después en un horno donde el polvo funde y forma un recubrimiento en polvo. Se ha desarrollado un procedimiento híbrido basado en una combinación de técnicas de aplicación de carga electrostática de alto voltaje y de lecho fluidizado (lecho fluidizado electrostático), así como métodos de aplicación por pulverización triboeléctrica. Las composiciones de recubrimiento en polvo y su procedimiento de aplicación son las composiciones y los procedimientos de recubrimiento preferidos para recubrir muchos artículos familiares tales como equipamiento de césped y jardín, mobiliario para patio y otro mobiliario de metal, cuadros eléctricos, accesorios de iluminación, estanterías y almacenamiento y muchos componentes de automoción. Actualmente, las composiciones de recubrimiento en polvo son extensamente aceptadas, con miles de instalaciones en las fábricas de fabricantes de equipos originales (OEMS, por sus siglas en inglés) y talleres de recubrimiento personalizado.

40 Las composiciones de recubrimiento en polvo pueden ser termoestables o termoplásticas. La invención se refiere al campo de las composiciones de recubrimiento en polvo termoestables. Por "composiciones de recubrimiento en polvo termoestables" se quiere decir en la presente memoria, una mezcla de componentes y cuyas composiciones presentan la capacidad para formar una red reticulada irreversible (la denominada "forma curada") en el curado, preferiblemente curado térmico. La preparación de composiciones de recubrimiento en polvo termoestables se describe por Misev en "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (págs. 224-300; 1.991, John Wiley & Sons Ltd.).

45 Como se muestra por el artículo "Overview of the powder coatings market worldwide" por G. Maggiore in Pitture e Vernice Europe 1/92, págs. 15-22 y por la ponencia por D. Richart "Powder Coating: Current Developments, Future Trends" (Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, 22-24 de Febrero de 1.995), aún continúa la búsqueda de composiciones de recubrimiento en polvo que se puedan curar con poca tensión térmica del sustrato y que por consiguiente sean adecuadas para uso sobre sustratos sensibles al calor tales como, por ejemplo, madera y plástico.

50 Los sustratos sensibles al calor pueden ser recubiertos usando composiciones de recubrimiento en polvo curables por radiación, tal como se describe en la patente europea EP 0636669. Sin embargo, cuando se usan composiciones de recubrimiento en polvo muy pigmentadas, hay una posibilidad de que la radiación no penetre por la composición de recubrimiento en polvo dando como resultado un recubrimiento en polvo curado de manera desigual. También, cuando se usa radiación para curar una composición de recubrimiento en polvo sobre objetos tridimensionales complejos, la radiación puede no alcanzar todos los rincones del objeto, dando como resultado también un recubrimiento curado de manera desigual.

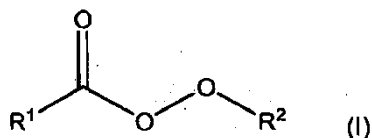
55 La patente internacional WO 2010/052291 describe composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor de un componente que comprenden una resina que contiene insaturaciones reactivas y en las que todas esas insaturaciones reactivas son dobles enlaces carbono-carbono conectados directamente a un grupo que retira

electrones, un sistema de iniciación térmica que comprende un catalizador de metal de transición y un peróxido, en el que el peróxido se elige del grupo de peroxiésteres, mono-peroxycarbonatos y mezclas de los mismos y un reticulador conjunto elegido del grupo de vinil éteres, ésteres vinílicos, vinilamidas, itaconatos, enaminas y mezclas de los mismos.

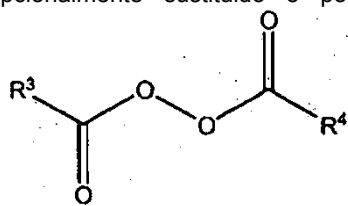
- 5 La patente internacional WO 2010/052290 describe composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor adecuadas para ser curadas a una temperatura de 60 a 130°C que comprende: un sistema de iniciación térmica y un sistema de resina, en las que la reactividad del sistema de iniciación térmica es tal que el sistema de iniciación térmica proporciona un tiempo de gelificación entre 2,5 y 1.000 minutos a 60°C en dimetacrilato de butanodiol cuando se mide según DIN 16945 usando 1% en peso del sistema de iniciación térmico en 99% en peso de dimetacrilato de butanodiol, en el que la cantidad de sistema de iniciación térmica se elige de manera que cuando se aplique la composición de recubrimiento en polvo a un sustrato y se cure a una temperatura de 130°C durante 20 minutos, el recubrimiento resultante resista al menos 50 frotados dobles de acetona, en el que el sistema de la resina comprende una resina y un reticulador conjunto, en el que la resina contiene insaturaciones reactivas y en el que dichas insaturaciones reactivas son dobles enlaces carbono-carbono unidos directamente a un grupo que retira electrones, en el que el reticulador conjunto se elige del grupo de acrilatos, metacrilatos, ésteres vinílicos, vinil éteres, vinilamidas, alquin éteres, alquin ésteres, alquinamidas, alquin aminas, propargil éteres, ésteres propargílicos, itaconatos, enaminas y mezclas de los mismos, en el que el peso por insaturación en el sistema de resina está entre 100 y 1.000 g/mol cuando se determina usando RMN de ^1H y en el que la composición de recubrimiento en polvo es un sistema de un componente.
- 10
- 15
- 20 La patente europea EP 0957142 A2 describe recubrimientos en polvo de poliéster insaturados, curables a baja temperatura, adecuados para sustratos sensibles al calor con curado superficial mejorado por incorporación de grupos hidrógeno activos en la molécula de poliéster insaturado. Los poliésteres insaturados que contienen hidrógenos activos proceden de ácidos carboxílicos polifuncionales etilénicamente insaturados y polioles que contienen hidrógeno activo.
- 25 Además del deseo de una composición de recubrimiento en polvo que se pueda curar a baja temperatura, también se desea que dicha composición de recubrimiento en polvo pueda aún ser molida, tamizada, se pueda extruir y/o curar uniformemente. Esto es útil para polvos comercialmente viables puesto que dichas composiciones se pueden preparar en talleres de pintura en polvo existentes sin inversiones importantes en nuevo equipo o procedimientos fundamentalmente diferentes. Además, sería deseable proporcionar recubrimientos en polvo flexibles que puedan mantener tensiones del sustrato sin ser deslaminados y/o agrietados. Esto es especialmente útil cuando el artículo que se tiene que recubrir en polvo tiene una conformación tridimensional compleja y/o cuando se usa un recubrimiento sobre mobiliario, tal como sillas de madera/metal y armarios de cocina.
- 30

Es, por lo tanto, un objeto de la invención abordar algunos o todos los problemas identificados en la presente memoria.

- 35 Por lo tanto, generalmente según la invención se proporciona una composición de recubrimiento en polvo curable por calor que comprende:
- i) al menos una resina de poliéster cristalina presente en una cantidad de al menos 7,5% en peso y
 - ii) al menos una resina de poliéster amorfa presente en una cantidad de a lo sumo 92,5% en peso y
 - iii) al menos un peróxido presente en una cantidad de al menos 0,65 partes de peróxido en cien partes de i)+ ii) (ppc),
- 40 en la que:
- al menos la resina de poliéster cristalina tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico y/o al menos una resina de poliéster amorfa tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico;
 - 45 - si al menos una resina de poliéster amorfa tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, entonces el peso teórico por insaturación etilénica (PPI) de al menos una resina de poliéster amorfa es a lo sumo 850 g/mol;
 - el % en peso se basa en la cantidad total de i)+ ii);
 - 50 - el peróxido se elige del grupo de perésteres y monopercarbonatos según la fórmula (I):



en la que R^1 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, un arilo C_{6-20} o para OR^5 , en el que R^5 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido o para un arilo C_{6-20} opcionalmente sustituido; R^2 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido o por un arilo C_{6-20} opcionalmente sustituido y peranhídridos de fórmula (II)



(II)

- 5 en la que R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, un arilo C_{6-20} o por OR^6 , en la que R^6 representa un alquilo C_{1-10} opcionalmente sustituido o un arilo C_{6-20} y cualquier combinación de peróxidos de acuerdo con la fórmula (I) y la fórmula (II) de los mismos.

La composición de la invención es curable por calor y se puede curar a un grado aceptable a baja temperatura de, por ejemplo, a lo sumo 130°C durante a lo sumo 20 minutos. La composición de la invención puede ser molida, tamizada y se puede extruir, mientras dicha composición en el curado térmico puede proporcionar recubrimientos en polvo que también pueden presentar flexibilidad mejorada como se define lo último en la presente memoria.

La composición de la invención en el curado por calor también puede proporcionar recubrimientos en polvo que presenten buena adhesión como se define en la presente memoria.

- 15 La composición de la invención se puede usar convenientemente en composiciones sensibles al calor y/o no sensibles al calor, incluso si la composición es muy pigmentada o si la composición se usa en un artículo complejo tridimensional. Además, puesto que no es necesario usar mucha energía para curar la composición de recubrimiento en polvo, la composición de la invención también presenta beneficios medioambientales.

A menos que se indique de otro modo, la cantidad total (% en peso) i)+ii) iguala a 100%.

- 20 Preferiblemente, al menos la resina de poliéster cristalina y al menos una resina de poliéster amorfa de la composición de la invención tienen cada una insaturaciones etilénicas de diácido; en la que la insaturación etilénica de diácido de al menos la resina de poliéster cristalina y/o la insaturación etilénica de diácido de al menos una resina de poliéster amorfa es una insaturación etilénica de ácido 2-butenodioico.

- 25 Preferiblemente, al menos una resina de poliéster cristalina de la composición de la invención está presente en una cantidad de a lo sumo 85% en peso y al menos la resina de poliéster amorfa de la composición de la invención está presente en una cantidad de al menos 15% en peso.

Preferiblemente, al menos una resina de poliéster cristalina y al menos la resina de poliéster amorfa de la composición de la invención tienen cada una un M_n teórico de al menos 2.200 Da y de a lo sumo 8.000 Da.

Preferiblemente, al menos una resina de poliéster amorfa de la composición de la invención tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico y un peso teórico por insaturación etilénica (PPI) de a lo sumo 850 g/mol.

- 30 Preferiblemente, al menos una resina de poliéster cristalina y/o al menos una resina de poliéster amorfa de la composición de la invención tiene además de insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico también otras insaturaciones etilénicas basadas en monómeros de di-ácido o anhídrido. Preferiblemente, las otras insaturaciones etilénicas basadas en monómeros de di-ácido o anhídrido se eligen del grupo de ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, anhídridos de ácido itacónico y mezclas de los mismos.

- 35 Preferiblemente, tanto al menos una resina de poliéster cristalina como al menos una resina de poliéster amorfa, tienen cada una insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.

Preferiblemente, tanto al menos una resina de poliéster cristalina como al menos una resina de poliéster amorfa, tienen cada una sólo insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.

Preferiblemente, el peróxido está presente en una cantidad de al menos 0,8 ppc.

- 40 Preferiblemente, la composición de la invención comprende además un compuesto de metal de transición.

Preferiblemente, la composición de la invención comprende además un compuesto de metal de transición elegido del grupo de sales de metal de transición, complejos de metal de transición y mezclas de los mismos, de metales de transición elegidos del grupo de Mn, Fe, Co y Cu.

Preferiblemente, R^2 representa terc-butilo.

- 45 Preferiblemente, R^1 representa fenilo y R^2 representa terc-butilo.

Preferiblemente, R³ y R⁴ representan los dos fenilo o los dos representan undecano.

Preferiblemente, la composición de la invención comprende además un inhibidor elegido del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles, fenotiazinas, hidroquinonas, benzoquinonas o mezclas de los mismos.

5 En la composición de la invención, la cantidad de al menos una resina de poliéster cristalina es preferiblemente al menos 7,5, más preferiblemente al menos 10, incluso más preferiblemente al menos 15, lo más preferiblemente al menos 17,5, especialmente al menos 20, más especialmente al menos 25 % en peso basado en la cantidad total de i)+ ii). Preferiblemente, la cantidad de al menos una resina de poliéster cristalina es a lo sumo 90, más preferiblemente a lo sumo 80, incluso más preferiblemente a lo sumo 75, lo más preferiblemente a lo sumo 70, especialmente a lo sumo 65, más especialmente a lo sumo 60, lo más especialmente a lo sumo 55, por ejemplo a lo
10 sumo 50, por ejemplo a lo sumo 40% en peso basado en la cantidad total de i)+ ii). En la composición de la invención, la cantidad de al menos una resina de poliéster cristalina está preferiblemente en el intervalo de 10-40% en peso basado en la cantidad total de i)+ ii).

En la composición de la invención, la cantidad de al menos una resina de poliéster amorfa es preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 20, incluso más preferiblemente al menos 25, lo más preferiblemente al menos 30, especialmente al menos 35, más especialmente al menos 40, lo más especialmente al menos 45, por
15 ejemplo al menos 50, por ejemplo al menos 60% en peso basado en la cantidad total de i)+ ii). Preferiblemente, la cantidad de al menos una resina de poliéster amorfa es a lo sumo 92,5, más preferiblemente a lo sumo 90, incluso más preferiblemente a lo sumo 85, lo más preferiblemente a lo sumo 82,5, especialmente a lo sumo 80, más especialmente a lo sumo 75 % en peso basado en la cantidad total de i)+ ii). En la composición de la invención, la
20 cantidad de al menos una resina de poliéster amorfa está preferiblemente en el intervalo de 60-90% en peso basado en la cantidad total de i)+ ii).

Preferiblemente, la composición de la invención está sustancialmente exenta de un agente de reticulación.

Definiciones

25 Por "curar a un grado aceptable a bajas temperaturas" se quiere decir que el recubrimiento en polvo cuando se cura a, a lo sumo 130 °C durante a lo sumo 20 minutos, puede resistir al menos 100 dobles frotados de acetona (DFA).

Por "flexibilidad aumentada" se quiere decir en la presente memoria que un recubrimiento en polvo presentó al menos 1,0 mm de profundidad mínima de indentación para producir rotura cuando se mide usando el ensayo de ahuecamiento según ISO 1520:2006. Los recubrimientos en polvo más preferidos presentan al menos 1,2 mm de profundidad mínima de indentación para producir rotura.

30 Por "buena adhesión" se quiere decir en la presente memoria que la adhesión de un recubrimiento en polvo se caracteriza como G0 a G3 en una escala de G0 (mejor adhesión) a G5 (peor adhesión) cuando se mide según un ensayo de corte de cruz ('Gitterschnitt') según ISO 2409 (edición 3, con fecha 15 de mayo de 2.007) como se describe en la presente memoria. Los recubrimientos en polvo más preferidos tienen adhesión caracterizada como G0 a G2.

35 Por "curado" se quiere decir en la presente memoria el procedimiento de llegar a ser "fijado" es decir formar una red reticulada de manera irreversible (la denominada "forma curada"), un material que ya no fluye, se funde o se disuelve. En la presente memoria, los términos "curado", "curar" y "reticular" se usan indistintamente. Preferiblemente, el curado de la composición de recubrimiento en polvo curable por calor de la invención tiene lugar usando calor y en ese caso el curado se puede denominar "curado por calor". Por claridad, el término curado por
40 calor no incluye curado inducido por ultravioleta (UV) o haz electrónico. Opcionalmente, se puede usar una combinación de calor y presión para curar las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor de la invención. En el contexto de la invención, el término "curado por calor" no excluye la aplicación de presión junto con calor para curar las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor de la invención.

Por "temperatura ambiente" se quiere decir en la presente memoria una temperatura de 23 °C.

45 Una "resina" se entiende en la presente memoria que tiene el mismo significado que tiene para un experto en la química de polímeros termoestables, es decir como un polímero de bajo peso molecular con restos reactivos tales como por ejemplo insaturaciones etilénicas, dicho polímero puede reticularse. El término "peso molecular bajo" significa un peso molecular promedio numérico teórico (Mn) que se encuentra entre unos cientos Da, por ejemplo, 1.000 y unos miles Da, por ejemplo 20.000. Preferiblemente, el Mn es a lo sumo 15.000 Da, incluso más
50 preferiblemente es a lo sumo 8.000, lo más preferiblemente es a lo sumo 7.000, especialmente es a lo sumo 6.000, más especialmente es a lo sumo 5.000 Da. Preferiblemente, el Mn es al menos 1.500, más preferiblemente es al menos 1.800, incluso más preferiblemente es al menos 2.000, lo más preferiblemente es al menos 2.200 Da. Preferiblemente, el Mn es al menos 2.250, más preferiblemente es al menos 2.300, incluso más preferiblemente es al menos 2.350, lo más preferiblemente es al menos 2.400 Da. Una resina puede ser, por ejemplo, un poliéster de peso molecular bajo, especialmente un poliéster de peso molecular bajo que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico. Por lo tanto, una resina de poliéster es un poliéster con un Mn teórico como se describió
55 anteriormente en el mismo párrafo. En el caso de una resina neta, estos restos reactivos mediante una reacción

química inducida preferiblemente por medio de calor, conectan por último las cadenas poliméricas entre sí por la formación de enlaces covalentes permanentes (reticulación), dando como resultado la resina curada. Una resina se clasifica como con función ácida en el caso de que su índice de hidroxilo (IOH) sea menor que su índice de acidez (IA). Una resina se clasifica como hidroxifuncional en el caso de que su índice de acidez sea menor que su índice de hidroxilo. En el contexto de la invención, el índice de acidez de una resina (IA en mg de KOH/g de resina) se mide de manera titrimétrica según ISO 2114-2000, mientras el índice de hidroxilo de una resina (IOH en mg de KOH/g de resina) se mide usando ISO 4629-1978. El índice de acidez de una resina de poliéster es una medida de la cantidad de grupos ácido en la resina de poliéster mientras el índice de hidroxilo de una resina de poliéster es una medida para la cantidad de grupos hidroxilo en la resina de poliéster.

Por "agente de reticulación" o "reticulador conjunto" se quiere decir en la presente memoria cualquier monómero orgánico, oligómero o polímero con insaturaciones que se pueden hacer reaccionar con las insaturaciones etilénicas de una resina insaturada que se tiene que reticular, dichas insaturaciones del agente de reticulación son diferentes de las de la resina insaturada, teniendo el agente de reticulación un Mn que oscila desde al menos 100 a, a lo sumo 20.000 Da. Los agentes de reticulación preferidos presentan un Mn menor que 2.200 Da. El agente de reticulación, se puede elegir del grupo de componentes que soportan grupos acrilato, metacrilato, éster vinílico, vinil éter, vinilamida, alquín éter, alquín éster, alquínamida, alquínamina, propargil éter, éster propargílico, itaconato, enamina, tiol, alilo (o combinaciones de los mismos) y/o mezclas de los componentes ya mencionados. El agente de reticulación puede ser un compuesto, un oligómero o un polímero. El agente de reticulación puede ser una combinación de un componente amorfo con un cristalino y/o incluso con un componente líquido. Un ejemplo de agente de reticulación líquido es un acetato de vinilo. Un ejemplo de un agente de reticulación que es un polímero es una resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de ácido itacónico; dicha resina de poliéster se puede obtener de ácido itacónico y/o derivados del mismo.

Por "composición" se quiere decir en la presente memoria la combinación y/o mezcla de distintas sustancias químicas y/o componentes para formar un total.

Por "polvo" se quiere decir en la presente memoria, una sustancia sólida sustancialmente seca reducida a un estado de partículas sueltas, finas, en la que las partículas individuales presentan un tamaño máximo de partícula de, a lo sumo 130 μm a 23°C y a presión atmosférica, por ejemplo un tamaño de partícula de a lo sumo 110 μm , por ejemplo de a lo sumo 90 μm a 23°C. Se define una partícula como un objeto pequeño que: a) tiene dimensiones lineales medias como se describe en la presente memoria después y b) se comporta como una unidad completa en términos de su transporte y propiedades. La distribución de tamaño de partícula (DTP) de un polvo es una lista de valores o una función matemática que define las cantidades relativas de partículas presentes, clasificadas de acuerdo con el tamaño. Los términos "tamaño de partícula" y "distribución de tamaño de partícula" se usarán de manera intercambiable en el contexto de la invención cuando se usan en relación a un polvo. El método usado para medir el tamaño de partícula del material granular de acuerdo con la invención es análisis granulométrico. Según ello, el polvo se separa en tamices de diferentes tamaños. Así, la DTP se define en términos de intervalos discretos de tamaño: por ejemplo, "el % de polvo de muestra que tiene tamaño de partícula en el intervalo de 80 micrómetros a 90 micrómetros", cuando se usan tamices de estos tamaños.

Por "sustancialmente seco" se quiere decir en la presente memoria que el componente no contiene ningún agua añadida deliberadamente o humedad pero el componente puede contener humedad absorbida de la atmósfera en una cantidad de hasta 30, preferiblemente hasta 20% p/p basado en el peso total del componente.

Por "composición de recubrimiento en polvo curable por calor" se quiere decir en la presente memoria una composición en la forma de un polvo a 23°C, dicha composición tiene la capacidad de curar con el calentamiento. Para claridad, la composición de la invención es curable por calor.

El término "(semi)cristalino" indica tanto cristalino como semicristalino.

Los términos amorfo, semicristalino, cristalino usados para caracterizar un polímero son términos informales usados en la técnica para indicar el carácter predominante del polímero relevante con respecto a su grado de cristalinidad pero estos términos se definen con más precisión en la presente memoria por valores de entalpía de fusión (ΔH_m).

Por "amorfo" se quiere decir en la presente memoria que un componente tiene una entalpía de fusión (ΔH_m) menor que 40 J/g. Preferiblemente, el componente amorfo no tiene una temperatura de fusión (T_m).

Por "cristalino" se quiere decir en la presente memoria que un componente tiene una entalpía de fusión (ΔH_m) de al menos 40 J/g y tiene una temperatura de fusión. Preferiblemente, la entalpía de fusión (ΔH_m) del componente cristalino es al menos 50, más preferiblemente al menos 60 J/g y/o a lo sumo 150, por ejemplo a lo sumo 140, por ejemplo a lo sumo 130 J/g. La entalpía de fusión (ΔH_m) se mide usando DSC como se describe en la presente memoria.

El término "insaturación etilénica" como se usa en la presente memoria significa insaturación de doble enlace carbono-carbono reactiva configurada cis o trans y no incluye insaturación aromática, enlace triple carbono-carbono, insaturación carbono-heteroátomo.

Por "resina insaturada" se quiere decir en la presente memoria una resina que tiene insaturaciones etilénicas. Por ejemplo, una resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, es una resina de poliéster insaturada.

5 Por "iniciador de radicales térmico" se quiere decir en la presente memoria cualquier compuesto orgánico que en el calentamiento pueda generar radicales libres e inicie reticulación radicalica en la composición de la invención.

Por peróxido se quiere decir en la presente memoria cualquiera de una clase de compuestos orgánicos cuyas moléculas contienen dos átomos de oxígeno ligados entre sí y en el calentamiento genera radicales libres e inicia reticulación radicalica en la composición de la invención. El peróxido es un iniciador de radicales térmico.

10 Por "recubrimiento en polvo" se quiere decir en la presente memoria la forma curada parcialmente o totalmente de la composición de recubrimiento en polvo curable por calor de la invención.

Por "la composición de la invención está sustancialmente exenta de un agente de reticulación" se quiere decir en la presente memoria que la composición contiene a lo sumo 10, preferiblemente a lo sumo 8, más preferiblemente a lo sumo 6, incluso más preferiblemente a lo sumo 4, lo más preferiblemente a lo sumo 2, especialmente a lo sumo 1 parte de un agente de reticulación en cien partes de resina (ppc), más especialmente la composición de la invención no contiene agente de reticulación. El cálculo de ppc se basa en el peso de un agente de reticulación calculado sobre el peso total de resinas normalizado a 100 partes de resinas.

Por "artículo" se quiere decir en la presente memoria un objeto individual o artículo o elemento de una clase diseñada para servir un propósito o realizar una función especial y puede ser independiente.

20 El término 'di-ácido' como se usa en la presente memoria significa un ácido dicarboxílico o dianhídrido o diéster u otros derivados de un ácido dicarboxílico tales como por ejemplo sales de ácido dicarboxílico.

El término "insaturaciones etilénicas de diácido" como se usa en la presente memoria significa insaturaciones etilénicas que se pueden obtener a partir de cualquier isómero de un diácido insaturado y/o derivados del mismo, tal como por ejemplo insaturaciones etilénicas que se pueden obtener de un diácido elegido del grupo de ácido 2-butenodioico, ácido 2-metil-2-butenodioico, ácido itacónico y mezclas de los mismos. Los derivados de cualquier isómero de diácidos insaturados incluyen ésteres, anhídridos, sales de ácido. El ácido fumárico y el ácido maleico son isómeros de ácido 2-butenodioico, mientras ácido citracónico y ácido mesacónico son isómeros de ácido 2-metil-2-butenodioico. Por ejemplo las "insaturaciones etilénicas de di-ácido" se pueden obtener a partir de ácidos fumárico, maleico, itacónico, citracónico y/o mesacónico, derivados de los mismos y/o mezclas de los mismos.

30 Insaturación a base de ácido fumárico es un término informal usado en la presente memoria para indicar insaturación derivada de ácido fumárico, sus isómeros por ejemplo ácido maleico y/o derivados de los mismos.

Por "resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico" se quiere decir en la presente memoria, una resina de poliéster que comprende insaturaciones etilénicas que se pueden obtener a partir de cualquier isómero de ácido 2-butenodioico y/o derivados del mismo. Ácido fumárico y ácido maleico son isómeros de ácido 2-butenodioico. El ácido maleico es el isómero cis de ácido 2-butenodioico, mientras el ácido fumárico es el isómero trans de ácido 2-butenodioico. Los derivados de cualquier isómero de ácido 2-butenodioico incluyen ésteres, anhídridos, sales de ácido. La "resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico" se puede preparar por ejemplo a partir de ácido fumárico y/o ácidos maleicos, derivados de los mismos y/o mezclas de los mismos. Los derivados de ácido fumárico y de ácido maleico incluyen ésteres, anhídridos, sales de ácido. El ácido maleico y el anhídrido de ácido maleico isomerizan parcialmente a ácido fumárico cuando se usan en la síntesis de una resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.

45 La "resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico" se puede preparar por ejemplo a partir de ácido fumárico y/o derivados de ácido fumárico y/o ácido maleico y/o derivados de ácido maleico y/o mezclas de los mismos. Los derivados de ácido fumárico y de ácido maleico incluyen ésteres, anhídridos, sales de ácido. El ácido maleico y el anhídrido de ácido maleico isomerizan parcialmente a ácido fumárico cuando se usan en la síntesis de una resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.

Algunos restos, especies, grupos, unidades de repetición, compuestos, oligómeros, polímeros, materiales, mezclas, composiciones y/o formulaciones que comprenden y/o se usan en algo o todo de la invención como se describe en la presente memoria pueden existir como una o más formas diferentes tales como cualquiera de aquéllas en la siguiente lista no exhaustiva: estereoisómeros (tales como enantiómeros (por ejemplo, formas E y/o Z), diastereoisómeros y/o isómeros geométricos); tautómeros (por ejemplo, formas ceto y/o enol). La invención comprende y/o usa todas esas formas que son eficaces como se define en la presente memoria.

Por "Mn" se quiere decir en la presente memoria el peso molecular promedio numérico teórico y se calcula como se muestra en los Ejemplos a menos que se indique de otro modo.

55 Por "PPI" se quiere decir en la presente memoria el peso teórico por insaturación etilénica, a menos que se indique

de otro modo. El PPI se calcula dividiendo el Mn de un compuesto, como un ejemplo una resina de poliéster insaturada como se describe en la presente memoria, por la cantidad de insaturaciones etilénicas como se añade durante la síntesis de dicho compuesto. El PPI también se puede medir ("PPI medido"), por ejemplo usando RMN de ^1H , por ejemplo como se describe en Journal of Applied Polymer Science, Vol. 23, 1.979, págs 25-38, la completa descripción del cual se incorpora en la presente memoria por referencia o vía RMN de ^1H en un espectrómetro de RMN Varian de 300 MHz usando pirazina como patrón interno. En los Ejemplos, el PPI también se determinó vía RMN de ^1H en un espectrómetro de RMN Varian de 300 MHz usando pirazina como patrón interno y en este caso el PPI se refiere como el "PPI medido". Si el PPI se refiere a un agente de reticulación, entonces por "PPI" se quiere decir en la presente memoria el peso teórico por el tipo de insaturación que el agente de reticulación tiene y el PPI del agente de reticulación se calcula dividiendo el Mn del agente de reticulación por la cantidad de las insaturaciones como se añaden durante la síntesis del agente de reticulación. El PPI de un agente de reticulación también se puede medir de manera experimental por ejemplo usando RMN de ^1H como se describió en la presente memoria anteriormente.

Por "ppc" se quiere decir en la presente memoria partes de un ingrediente en la composición de la invención por cien partes de resinas.

Las mediciones de temperatura de transición vítrea (T_g) (temperatura de inflexión), temperatura de fusión (T_f), temperatura de cristalización (T_c) y entalpía de fusión (ΔH_f) se llevaron a cabo por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) en un Mettler Toledo, TA DSC821, en atmósfera de N_2 como se describe en la presente memoria.

Por "viscosidad" (η) se quiere decir en la presente memoria la viscosidad de fusión (en Pa.s) a 160°C . Se llevaron a cabo mediciones de viscosidad a 160°C en un aparato Rheometric Scientific CT 5 (Rm 265) (Mettler Toledo). La velocidad que cizallamiento aplicada es 70 s^{-1} y se usó un husillo de 30 mm.

Por "lámpara de IR (N)" se quiere decir en la presente memoria que indica tanto una lámpara de IR Cercano como una lámpara de IR.

Para todos los límites superiores e inferiores de cualquier parámetro proporcionado en la presente memoria, el valor del límite está incluido en cada intervalo para cada parámetro. Todas las combinaciones de valores mínimos y máximos de los parámetros descritos en la presente memoria se pueden usar para definir los intervalos de los parámetros para diversas realizaciones y preferencias de la invención.

En el contexto de la invención a menos que se indique de otro modo, la descripción de valores alternativos para el límite superior o inferior del intervalo permitido de un parámetro, junto con una indicación de que uno de dichos valores es más altamente preferido que el otro, se tiene que interpretar como una afirmación implícita de que cada valor intermedio de dicho parámetro, que se encuentra entre el más preferido y el menos preferido de dichas alternativas, se prefieren a dicho valor menos preferido y también para cada valor que se encuentra entre dicho valor menos preferido y dicho valor intermedio.

El término "que comprende" como se usa en la presente memoria significa que la lista que sigue inmediatamente no es exhaustiva y puede incluir o no cualquier otro artículo adecuado adicional, por ejemplo una o más características adicionales, componente o componentes, ingrediente o ingredientes y/o sustituyente o sustituyentes como sea apropiado. "Que comprende sustancialmente" como se usa en la presente memoria significa que un componente o una lista de componentes está presente en un material determinado en una cantidad mayor que o igual a aproximadamente 90 % p/p, preferiblemente mayor que o igual a 95 % p/p, más preferiblemente mayor que o igual a 98 % p/p de la cantidad total del material determinado. El término "que consiste en" como se usa en la presente memoria significa que la lista que sigue es exhaustiva y no incluye artículos adicionales.

Se entenderá que la suma total de cualquier cantidad expresada en la presente memoria como porcentajes no puede exceder de 100% (permitiendo errores de redondeo). Por ejemplo, la suma de todos los componentes de los que está constituida la composición de la invención (o parte o partes de la misma) puede comprender, cuando se expresa como un porcentaje en peso (u otro) de la composición (o la misma parte o las mismas partes de la misma), total 100% permitiendo errores de redondeo. Sin embargo, en el caso de que una lista de componentes no sea exhaustiva la suma del porcentaje para cada uno de esos componentes puede ser menor que 100% para permitir un cierto porcentaje para cantidad o cantidades adicionales de cualquier componente adicional que pueda no ser descrito de manera explícita en la presente memoria. A menos que se indique de otro modo, la cantidad total (% en peso) de i)+ii) iguala a 100%.

A menos que el contexto lo indique claramente de otro modo, como se usa en la presente memoria formas de plural de los términos en la presente memoria (por ejemplo, composición, componente, resina, polímero) se tiene que interpretar que incluyen la forma singular y viceversa.

Resinas y mezclas de las mismas.

La composición de la invención comprende preferiblemente resinas de poliéster, más preferiblemente resinas de poliéster insaturadas, incluso más preferiblemente resinas de poliéster con insaturaciones etilénicas de diácido, lo

más preferiblemente resinas de poliéster con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico. Las resinas de poliéster de la invención pueden ser amorfas o cristalinas.

La resinas de poliéster son generalmente productos de policondensación de polialcoholes y poli(ácidos carboxílicos). De acuerdo con la invención, una resina de poliéster es preferiblemente el producto de policondensación de polialcoholes y poli(ácidos carboxílicos), más preferiblemente una resina de poliéster es el producto de policondensación de ácidos dicarboxílicos, dialcoholes (dioles) y alcoholes trifuncionales o ácidos carboxílicos.

Ejemplos de poli(ácidos carboxílicos), especialmente ácidos dicarboxílicos que se pueden usar en la preparación de una resina de 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 hexacloroendometilenotetrahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido ftálico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido adípico, ácido succínico y ácido trimelítico. Estos poli(ácidos carboxílicos) ilustrativos se pueden usar en su forma ácida o en el caso de que estén disponibles, en la forma de sus anhídridos, cloruros de acilo o ésteres alquílicos inferiores. Las mezclas de poli(ácidos carboxílicos) también se pueden usar. Además se pueden usar ácidos hidroxicarboxílicos y lactonas. Los ejemplos incluyen ácido hidroxipiválico y ϵ -caprolactona.

Los polialcoholes, en particular dioles, se pueden hacer reaccionar con los ácidos carboxílicos o sus análogos como se describió anteriormente para preparar la resina de poliéster. Los ejemplos del polialcoholes incluyen dioles alifáticos, por ejemplo, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,4-diol, butano-1,3-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol (neopentilglicol), hexano-2,5-diol, hexano-1,6-diol, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano(bisfenol-A hidrogenado), 1,4-dimetilolciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]propano, el éster hidroxipiválico de neopentilglicol y 4,8-bis-(hidroximetil)tríciclo[5.2.1.0]decano (= triciclodecano dimetilol) y 2,3-butenodiol.

Los ácidos carboxílicos monofuncionales, por ejemplo ácido para-terc-butilbenzoico, ácido benzoico, ácido metilbenzoico, ácido cinámico, ácido crotonico, se pueden usar para bloquear la cadena polimérica.

Los alcoholes o ácidos carboxílicos trifuncionales o con más funciones se pueden usar para obtener poliésteres ramificados. Ejemplos de alcoholes o ácidos carboxílicos trifuncionales o con más funciones, adecuados, incluyen pero no se limitan a glicerol, hexanotriol, trimetiletano, trimetilolpropano, pentaeritrol y sorbitol, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

Los poliésteres se pueden preparar por métodos de polimerización conocidos en general, habituales, por esterificación y/o transesterificación convencional o por esterificación y/o transesterificación por el uso de una enzima. Por ejemplo, si es necesario, se pueden usar catalizadores de esterificación habituales tales como, por ejemplo, dihidróxido de butilcloroestaño, óxido de dibutilestaño, titanato de tetrabutilo o ácido butilestanoico. Ejemplos de cantidades de estos catalizadores de esterificación usados están normalmente alrededor de 0,1% en peso basado en el peso total de la resina de poliéster.

Las condiciones para preparar una resina de poliéster y la relación COOH/OH se pueden elegir de manera que se obtengan productos finales que presenten un índice de acidez o índice de hidroxilo que esté dentro del intervalo de valores deseado.

Los poliésteres de las composiciones de la invención también pueden tener insaturaciones etilénicas de diácido. Ejemplos de cómo introducir insaturaciones etilénicas de diácido, tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico en la resina de poliéster se describen en la presente memoria. Las insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico pueden estar presentes en la cadena principal de la resina de poliéster, colgando de la cadena principal de la resina de poliéster, en el extremo de la resina de poliéster o en una combinación de estas posiciones. La insaturación etilénica de ácido 2-butenodioico se puede construir en la cadena principal de resina de poliéster, por ejemplo haciendo reaccionar un monómero de funciones hidroxilo (tal como los polialcoholes mencionados en la presente memoria) con un monómero de diácido insaturado como se mencionó anteriormente. También es posible conectar la insaturación etilénica al extremo (o extremos) de la resina de poliéster, por ejemplo haciendo reaccionar un grupo terminal con funciones hidroxilo de la resina de poliéster con un diácido insaturado como se menciona en la presente memoria.

Preferiblemente, la resina en la composición de la invención, es una resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico dicha resina de poliéster se puede obtener a partir de al menos los siguientes monómeros: ácido 2-butenodioico, ácido tereftálico, neopentilglicol y/o propilenglicol. Para obtener poliésteres ramificados se pueden usar monómeros trifuncionales tales como trimetilolpropano. Además de las insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, la resina de poliéster también puede tener por supuesto otras insaturaciones etilénicas de diácido.

Preferiblemente, la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico tiene un índice de acidez en el intervalo de 0 a 250, por ejemplo de 0 a 60 mg de KOH/g de dicha resina de poliéster. El índice de hidroxilo de la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico están normalmente en

el intervalo de 0 a 70 mg de KOH por g de resina de poliéster, por ejemplo en el intervalo de desde 10 a 70 mg de KOH/g de dicha resina de poliéster.

5 En una realización de la invención, la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico tiene un índice de acidez de al menos 10 mg de KOH/g de dicha resina de poliéster, preferiblemente el índice de acidez es a lo sumo 50 mg de KOH/g de dicha resina de poliéster. Esto es ventajoso ya que esto normalmente da como resultado una mejor adhesión a un sustrato de metal de un recubrimiento en polvo formado por una composición de la invención que comprende dicha resina de poliéster.

La resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico puede ser cristalina o amorfa.

10 La cristalinidad en un polímero, por ejemplo resina, especialmente por ejemplo para una resina de poliéster, se puede introducir usando uno o más de los siguientes diácidos: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebásico o ácido dodecanodioico y/o uno o más de los siguientes dioles: etilenglicol, hexanodiol, butanodiol en la síntesis.

15 En el caso de que la resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico sea amorfa, la resina de poliéster presenta preferiblemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 20°C, por ejemplo una T_g de al menos 25°C, más preferiblemente al menos 40°C, incluso más preferiblemente al menos 45°C y/o una T_g de a lo sumo 65°C, preferiblemente a lo sumo 60°C, por ejemplo a lo sumo 55°C, por ejemplo a lo sumo 50°C.

En el caso de que la resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico sea amorfa, el M_n de la resina de poliéster puede estar por ejemplo en el intervalo de 2.200 Da a 20.000 Da. Preferiblemente, el M_n de la resina de poliéster es a lo sumo 15.000 Da, preferiblemente a lo sumo 8.000 Da, más preferiblemente a lo sumo 5.000 Da.

20 En el caso de que la resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico sea amorfa, el PPI teórico de la resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico es preferiblemente al menos 250, más preferiblemente al menos 350, por ejemplo al menos 400 g/mol. Preferiblemente, el PPI teórico de la resina de poliéster amorfa con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico es a lo sumo 850, más preferiblemente a lo sumo 800, incluso más preferiblemente a lo sumo 750, lo más preferiblemente a lo sumo 725 g/mol.

25 En el caso de que la resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico sea cristalina, la resina de poliéster tiene preferiblemente una temperatura de fusión (T_m) de al menos 30°C, por ejemplo una temperatura de fusión de al menos 40°C. Preferiblemente, la T_m del componente cristalino no es mayor que 200°C, más preferiblemente no mayor que 180°C, incluso más preferiblemente no mayor que 160°C, incluso más preferiblemente no mayor que 140°C, lo más preferiblemente no mayor que 120°C.

30 En el caso de que la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico sea cristalina, el PPI teórico de la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico es preferiblemente al menos 250, más preferiblemente al menos 350, por ejemplo al menos 400 g/mol. Preferiblemente, el PPI teórico de las insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico de la resina de poliéster cristalina es a lo sumo 2.000, más preferiblemente a lo sumo 1.600, incluso más preferiblemente a lo sumo 1.400, lo más preferiblemente a lo sumo 1.200, especialmente a lo sumo 1.000, más especialmente a lo sumo 850, incluso más especialmente a lo sumo 800 g/mol, lo más especialmente a lo sumo 750 g/mol, por ejemplo a lo sumo 725 g/mol.

Preferiblemente, el PPI teórico de las resinas de poliéster amorfa y cristalina que tienen insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico es menor que 2.500 g/mol.

40 En el caso de que la composición de la invención comprenda una resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de di-ácido, siendo dicha resina de poliéster amorfa o cristalina, entonces su M_n , PPI, son como se ejemplifica para la resina de poliéster cristalina con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico. En el caso de que la composición de la invención comprenda una resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de diácido, dicha resina de poliéster es amorfa, entonces su T_g es como se ejemplifica para la resina de poliéster amorfa que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico. En el caso de que la composición de la invención comprenda una resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de diácido, dicha resina de poliéster es cristalina, entonces su T_m y T_c son como se ejemplifica para la resina de poliéster cristalina que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.

50 En una realización de la invención, la composición de la invención puede comprender una mezcla de componentes cristalinos y amorfos. El componente cristalino contiene todas las resinas cristalinas y el componente amorfo contiene todas las resinas amorfas. Preferiblemente, cada uno de los componentes el cristalino y el amorfo comprende resinas de poliéster, más preferiblemente cada uno de los componentes el cristalino y el amorfo comprende resinas de poliéster insaturadas.

55 Preferiblemente, cada uno de los componentes el cristalino y el amorfo comprende sustancialmente resinas de poliéster, más preferiblemente cada uno de los componentes el cristalino y el amorfo comprende sustancialmente resinas de poliéster insaturadas.

El componente cristalino de la invención puede comprender, por ejemplo, la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico. El componente cristalino de la invención también puede comprender otro polímero diferente de la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, por ejemplo una resina de poliéster insaturada que tiene, por ejemplo, insaturaciones etilénicas de ácido itacónico y/o anhídrido de ácido itacónico o una resina de poliéster insaturada que tiene insaturaciones etilénicas de di-ácido. El componente cristalino de la invención puede comprender, por ejemplo, un polímero saturado, por ejemplo una resina de poliéster saturada. Preferiblemente, el componente cristalino está sustancialmente exento de resinas saturadas y/o polímeros saturados.

El componente amorfo de la invención puede comprender, por ejemplo, la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico. El componente amorfo de la invención también puede comprender otro polímero diferente de la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, por ejemplo una resina de poliéster insaturada que tiene por ejemplo insaturaciones etilénicas de ácido itacónico y/o anhídrido de ácido itacónico o una resina de poliéster insaturada que tiene insaturaciones etilénicas de di-ácido. El componente amorfo de la invención puede comprender, por ejemplo, un polímero saturado, por ejemplo una resina de poliéster saturada. Preferiblemente, el componente amorfo está sustancialmente exento de resinas saturadas y/o polímeros saturados.

En el caso de que esté presente un agente de reticulación en la composición de la invención, entonces dependiendo de si el agente de reticulación es amorfo o cristalino, dicho agente de reticulación puede formar parte del componente amorfo o cristalino de la composición. Un ejemplo de un agente de reticulación que es cristalino es un vinil éter cristalino.

Preferiblemente, en el caso de que la composición de la invención comprenda una mezcla de componentes cristalinos y amorfos, la cantidad del componente cristalino es preferiblemente al menos 7,5, más preferiblemente al menos 10, incluso más preferiblemente al menos 15, lo más preferiblemente al menos 17,5, especialmente al menos 20, más especialmente al menos 25% en peso basado en la cantidad total de resinas. Preferiblemente, la cantidad del componente cristalino es a lo sumo 90, más preferiblemente a lo sumo 80, incluso más preferiblemente a lo sumo 75, lo más preferiblemente a lo sumo 70, especialmente a lo sumo 65, más especialmente a lo sumo 60, lo más especialmente a lo sumo 55, por ejemplo a lo sumo 50, por ejemplo a lo sumo 40% en peso basado en la cantidad total de resinas.

Por consiguiente, la cantidad de componente amorfo en el caso de que la composición de la invención comprenda una mezcla de componentes cristalinos y amorfos, es preferiblemente al menos 10, más preferiblemente al menos 20, incluso más preferiblemente al menos 25, lo más preferiblemente al menos 30, especialmente al menos 35, más especialmente al menos 40, lo más especialmente al menos 45, por ejemplo al menos 50, por ejemplo al menos 60 % en peso basado en la cantidad total de resinas. Preferiblemente, la cantidad del componente amorfo es a lo sumo 92,5, más preferiblemente a lo sumo 90, incluso más preferiblemente a lo sumo 85, lo más preferiblemente a lo sumo 82,5, especialmente a lo sumo 80, más especialmente a lo sumo 75% en peso basado en la cantidad total de resinas.

Preferiblemente, el componente amorfo comprende un poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de di-ácido. Preferiblemente, el componente amorfo comprende una resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico. Incluso más preferiblemente, el componente amorfo es la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico. Preferiblemente, el componente cristalino comprende un poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de di-ácido. Preferiblemente, el componente cristalino comprende una resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico. Incluso más preferiblemente el componente cristalino es la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.

Preferiblemente, el peso teórico por insaturación etilénica de los componentes amorfos y cristalinos mezclados en la composición de la invención es menor que 2.500 g/mol.

La temperatura de cristalización (T_c) del componente cristalino en una mezcla con otros componentes es menor que su T_m . Preferiblemente la T_c del componente cristalino es al menos 20°C, por ejemplo al menos 25°C, por ejemplo al menos 40°C. Preferiblemente, la T_c del componente cristalino es a lo sumo 55°C menor que su T_m .

El componente amorfo tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 20°C, por ejemplo una T_g de al menos 25°C, más preferiblemente al menos 40°C, incluso más preferiblemente al menos 45°C y/o una T_g de a lo sumo 65°C, preferiblemente a lo sumo 60°C, por ejemplo a lo sumo 55°C, por ejemplo a lo sumo 50°C.

Preferiblemente, en el caso de que la composición de la invención comprenda una mezcla de componentes cristalinos y amorfos, la T_g de dicha mezcla (sin el sistema de iniciación térmica) es al menos 5°C, por ejemplo al menos 20°C, por ejemplo al menos 25°C y/o preferiblemente a lo sumo 130°C, por ejemplo a lo sumo 100°C.

En el caso de que los componentes amorfos y cristalinos mezclados tengan más de una T_g , la diferencia entre la T_g más alta y la más baja es preferiblemente no mayor que 20, por ejemplo no mayor que 10 °C.

En otro aspecto, la invención proporciona una composición de recubrimiento en polvo curable por calor como se describe en la presente memoria en la que la:

$$\frac{\Delta Hm_{\text{resina crist.}} - \Delta Hm_{\text{mezcla}}}{\Delta Hm_{\text{resina crist.}}} \cdot 0,01 \cdot A \cdot 100\% \quad (\text{III})$$

- 5 es preferiblemente menor que 50 %, por ejemplo menor que 40 %, menor que 30 %, menor que 20 %.

En la fórmula anterior (III), $\Delta Hm_{\text{resina crist.}}$ es la ΔHm del componente cristalino cuando se determina usando el método descrito en la presente memoria; $\Delta Hm_{\text{mezcla}}$ es la ΔHm de la mezcla del componente amorfo y cristalino cuando se determina usando el método descrito en la presente memoria; A es la cantidad de componente cristalino en % en peso relativo a la cantidad total de resinas.

10 Agente de reticulación

- La patente europea EP 0636669 B1 explica que además de un polímero con un grado de insaturación entre aproximadamente 300 y 1.800 gramos por mol (g/mol) de grupo insaturado (PPI), también se requiere que esté presente un agente de reticulación que tenga al menos dos grupos funcionales vinil éter o éster vinílico por molécula. Sin embargo, se ha encontrado sorprendentemente que cuando se cura una composición de la invención usando curado térmico, no se requiere la presencia de dicho agente de reticulación para obtener un curado en un grado aceptable.

- La composición de la invención también puede estar sustancialmente exenta de un agente de reticulación. Un agente de reticulación puede ser por ejemplo un agente de reticulación elegido del grupo de: alilos, acrilatos, metacrilatos, ésteres vinílicos, vinil éteres, vinilamidas, alquin éteres, alquin ésteres, alquinamidas, alquinaminas, propargil éteres, ésteres propargílicos, itaconatos, enaminas, tioles y mezclas de los mismos.

- En el caso de que esté presente un agente de reticulación en la composición, entonces el agente de reticulación puede ser amorfo o cristalino. Un ejemplo de un agente de reticulación amorfo se proporciona en los Ejemplos. Un ejemplo de un agente de reticulación cristalino es Uracross™ P3307. Si está presente en la composición, entonces preferiblemente el agente de reticulación es no volátil a las temperaturas y presiones usadas cuando se trata, se aplica y se almacena la composición de recubrimiento en polvo. Más preferiblemente, el agente de reticulación es preferiblemente sólido a temperatura ambiente. Los agentes de reticulación preferidos según la invención presentan un Mn de menor que 2.200 Da. Más preferiblemente, los agentes de reticulación según la invención tienen un Mn de al menos 200 y menor que 2.200 Da, incluso más preferiblemente de al menos 400 y menor que 2.200 Da. Si está presente un agente de reticulación en la composición de la invención entonces el agente de reticulación preferido es éster vinílico o vinil éter.

- En el caso de que el agente de reticulación sea un éster vinílico o un vinil éter, el índice de acidez del poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico es preferiblemente menor que 5 mg de KOH por g de poliéster, más preferiblemente menor que 2 mg de KOH por g de poliéster. En el caso de que el agente de reticulación en la composición de la invención sea diferente de un vinil éter y un éster vinílico, entonces el poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico puede tener preferiblemente un índice de acidez superior (por ejemplo de 10 mg de KOH/g de poliéster). Estas combinaciones preferidas de características pueden dar como resultado un recubrimiento en polvo con una mejor adhesión, especialmente a sustratos de metal.

- Si está presente un agente de reticulación en la composición, el peso teórico por insaturación del agente de reticulación es a lo sumo 1.100 g/mol, preferiblemente a lo sumo 870 g/mol, por ejemplo a lo sumo 680 g/mol, por ejemplo a lo sumo 650 g/mol, por ejemplo a lo sumo 630 g/mol y/o preferiblemente al menos 70, más preferiblemente al menos 100, por ejemplo al menos 150 g/mol.

Sistema de iniciación térmica de la composición.

- El sistema de iniciación térmica de la composición comprende al menos un peróxido (a) que se elige del grupo de perésteres y monopercarbonatos según la fórmula (I) y peranhídridos de fórmula (II) y/o combinaciones de los mismos, opcionalmente otros iniciadores radicálicos térmicos tales como por ejemplo peréter, hidroperóxidos, percetal y/o dipercarbonato además de dicho peróxido, opcionalmente un catalizador (comúnmente conocido en la técnica como acelerante) (b) para el peróxido, opcionalmente un inhibidor (c) para el peróxido.

Los peróxidos de las fórmulas (I) y (II) y los perésteres, hidroperóxidos, percetales y dipercarbonatos son iniciadores radicálicos térmicos.

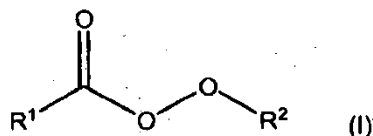
- En el calentamiento, el peróxido en el sistema de iniciación térmica, genera radicales (libres) capaces de iniciar reticulación radicálica en la composición de la invención.

Como "el peróxido" se entiende en la presente memoria el peróxido elegido del grupo de perésteres y

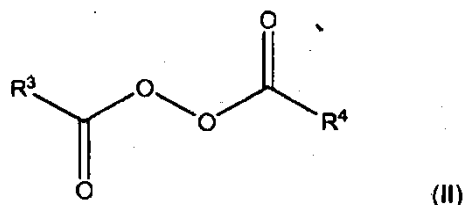
monopercarbonatos según la fórmula (I) y peranhídridos de fórmula (II) y/o combinaciones de los mismos.

a. Peróxido

La composición de la invención comprende al menos un peróxido que se elige del grupo de perésteres y monopercarbonatos según la fórmula (I):



en la que R^1 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, un arilo C_{6-20} o por OR^5 , en la que R^5 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido o por un arilo C_{6-20} opcionalmente sustituido; R^2 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido o por un arilo C_{6-20} opcionalmente sustituido y peranhídridos de fórmula (II):



en la que R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, un arilo C_{6-20} o por OR^6 , en la que R^6 representa un alquilo C_{1-10} opcionalmente sustituido o un arilo C_{6-20} y cualquier combinación de peróxidos según la fórmula (I) y la fórmula (II).

Preferiblemente, R^2 en la fórmula (I) representa terc-butilo.

Ejemplos de perésteres y monopercarbonatos según la fórmula (I) incluyen 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), peroxipivalato de di-terc-butilo (Trigonox 25-C75), peroxineoheptanoato de terc-butilo (Trigonox 257-C75), peroxineodecanoato de cumilo (Trigonox 99-C75), perlaurato de 2-etilhexilo o mezclas de los mismos y monopercarbonatos, por ejemplo peroxi-2-etilhexilcarbonato de terc-butilo (Trigonox 117), peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo (Trigonox BPIC75), carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo (Trigonox 131) y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, se usó un peréster, por ejemplo perésteres de terc-butilo, por ejemplo peroxibenzoato de terc-butilo (Trigonox C) [R^1 representa fenilo y R^2 representa t-butilo en la fórmula (I)].

Ejemplos de peranhídridos de fórmula (II) incluyen, por ejemplo, peróxido de dibenzoílo, peróxido de dilauroílo, peróxido de didecanoílo (Perkadox SE-10), peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoílo) (Trigonox 36-C75) y mezclas de los mismos. Se debería observar que Trigonox y Perkadox son marcas registradas de Akzo Nobel.

Preferiblemente, como un peranhídrido está presente peróxido de dibenzoílo (R^3 y R^4 en la fórmula (II) representan ambos fenilo) o peróxido de dilauroílo (R^3 y R^4 en la fórmula (II) representan ambos undecano) en la composición de la invención.

Los términos "sustituyente opcional" y/o "opcionalmente sustituido" como se usan en la presente memoria (a menos que vaya seguido por una lista de otros sustituyentes significa uno o más de un "grupo orgánico". El término "sustituyente orgánico" como se usa en la presente memoria indica cualquier resto univalente o multivalente (opcionalmente unido a otro u otros restos más) que comprende uno o más átomos de carbono y opcionalmente otro u otros heteroátomos más. Los grupos orgánicos pueden comprender grupos organoheterilo (también conocidos como grupos de organoelemento) que comprenden grupos univalentes que contienen carbono, que son así orgánicos, pero que tienen su valencia libre en un átomo distinto de carbono (por ejemplo, grupos organotio). Los grupos orgánicos pueden comprender alternativamente o adicionalmente grupos organilo que comprenden cualquier grupo sustituyente orgánico, sin tener en cuenta el tipo funcional, con una valencia libre en un átomo de carbono. Los grupos orgánicos también pueden comprender grupos heterocíclico que comprenden grupos univalentes formados por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo del anillo de un compuesto heterocíclico: (un compuesto cíclico que tiene como átomos de miembros del anillo de al menos dos elementos diferentes, en este caso siendo uno carbono). Preferiblemente, los átomos no de carbono en un grupo orgánico se pueden seleccionar de: hidrógeno, halo, fósforo, nitrógeno, oxígeno, silicio y/o azufre, más preferiblemente de hidrógeno, nitrógeno,

oxígeno, fósforo y/o azufre. Los grupos orgánicos más preferidos comprenden uno o más de los siguientes restos que contienen carbono: alquilo, alcoxi, alcianoilo, carboxi, carbonilo, formilo y/o combinaciones de los mismos; opcionalmente, junto con uno o más de los siguientes restos que contienen heteroátomos: oxi, tio, sulfinilo, sulfonilo, amino, imino, nitrilo y/o combinaciones de los mismos. Los grupos orgánicos incluyen todas las posibles combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) de los restos que contienen carbono y/o heteroátomos ya mencionados (por ejemplo, alcoxi y carbonilo si están directamente unidos entre sí representan un grupo alcoxicarbonilo).

La composición de la invención puede comprender también otros iniciadores de radicales térmicos además de los perésteres y/o monopercarbonatos de la fórmula (I) y/o peranhídridos de la fórmula (II), tales como por ejemplo peréteres, hidroperóxidos, percetales, dipercarbonatos o compuesto azo.

Preferiblemente, el peróxido se elige del grupo de perésteres y monopercarbonatos de acuerdo con la fórmula (I) y peranhídridos de fórmula (II) y/o cualquier combinación de peróxidos según la fórmula (I) y la fórmula (II) de los mismos.

Más preferiblemente, el peróxido se elige del grupo de perésteres y monopercarbonatos de acuerdo con la fórmula (I).

La cantidad de peróxido en la composición de la invención es al menos 0,65, preferiblemente al menos 0,7, más preferiblemente al menos 0,75, incluso más preferiblemente al menos 0,8, lo más preferiblemente al menos 0,9, especialmente 1, más especialmente al menos 1,2, incluso más especialmente al menos 1,5, lo más especialmente al menos 2 % en peso sobre la cantidad total de resinas. La cantidad de peróxido es preferiblemente menor que 10, más preferiblemente menor que 8, incluso más preferiblemente menor que 7, lo más preferiblemente menor que 6 % en peso sobre la cantidad total de resinas.

Un método alternativo para calcular la cantidad de peróxido en la composición de la invención se basa en el peso de peróxido calculado sobre el peso total de las resinas normalizado a 100 partes de resinas. De acuerdo con este método, la cantidad de peróxido es al menos 0,65, preferiblemente al menos 0,7, más preferiblemente al menos 0,75, incluso más preferiblemente al menos 0,8, lo más preferiblemente al menos 0,9, especialmente 1, más especialmente al menos 1,2, incluso más especialmente al menos 1,5, lo más especialmente al menos 2 ppc. La cantidad de peróxido es preferiblemente menor que 10, más preferiblemente menor que 8, incluso más preferiblemente menor que 7, lo más preferiblemente menor que 6 ppc.

b. Catalizador (acelerante)

La composición de la invención también puede comprender un catalizador indicado también en la presente memoria como acelerante, para el iniciador de radicales térmico, por ejemplo, el peróxido. Un acelerante puede ser, por ejemplo, un compuesto de metal de transición.

Por lo tanto, la invención también se refiere a una composición de la invención, en la que el sistema de iniciación comprende un peróxido de acuerdo con la fórmula (I) y un compuesto de metal de transición.

El acelerante se puede elegir del grupo de compuestos de metal de transición de metales de transición con números atómicos de/igual a 21 y hasta/igual a 79. En química y en física, el número atómico (también conocido como número de protones) es el número de protones encontrado en el núcleo de un átomo. Tradicionalmente se representa por el símbolo Z. El número atómico identifica de manera única un elemento químico. En un átomo de carga neutra, el número atómico es igual al número de electrones. Los ejemplos de compuestos de metal de transición adecuados son aquéllos de los metales de transición siguientes: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W, etc., preferiblemente Mn, Fe, Co o Cu.

Los compuestos de metal de transición se eligen preferiblemente del grupo de sales o complejos de metales de transición o mezclas de los mismos, preferiblemente del grupo de sales o complejos de metal orgánicos, lo más preferiblemente sales de metal de ácido orgánico o derivados de los mismos, por ejemplo carboxilatos de metal de transición o acetoacetatos de metal de transición, por ejemplo etilhexanoato de metal de transición. Si se usa un compuesto de cobre, puede estar por ejemplo en la forma de una sal de Cu^+ o una sal de Cu^{2+} . Si se usa un compuesto de manganeso, puede estar por ejemplo en la forma de una sal de Mn^{2+} o una sal de Mn^{3+} . Si se usa un compuesto de cobalto, puede estar por ejemplo en la forma de una sal de Co^{2+} .

La cantidad óptima de catalizador de metal de transición depende de la elección del catalizador de metal de transición y del peróxido, pero se puede determinar fácilmente por el experto en la materia a través de experimentación de rutina. En general, la cantidad de catalizador de metal de transición se puede elegir en el intervalo de desde 0,00001 a 25 mmoles de catalizador de metal de transición/ kg de cantidad total de resinas.

La cantidad de iniciador de radicales térmico, por ejemplo la cantidad del peróxido y el catalizador para el iniciador de radicales térmico usado, se elige preferiblemente de manera que cuando la composición de la invención se cura en un grado aceptable a bajas temperaturas.

c. Inhibidor

La composición de la invención puede comprender además un inhibidor para el peróxido y cualquier otro iniciador de radicales térmico presente opcionalmente en la composición de la invención.

- 5 Los ejemplos de inhibidores se eligen preferiblemente del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles, fenotiazinas, hidroquinonas, benzoquinonas o mezclas de los mismos.

Ejemplos de compuestos fenólicos incluyen: 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,6-di-6-butil-4-etilfenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometil-fenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilideno-difenol, 2,4-di-t-butilfenol y 6,6'-di-t-butil-2,2'-metileno-di-p-cresol.

- 10 Ejemplos de radicales estables incluyen: 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (un compuesto también referido como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona (un compuesto también referido como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (un compuesto también referido como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (también denominada 3-carboxi-PROXIL y galvinoxil (2,6-di-terc-butil- α -(3,5-di-terc-butil-4-oxo-2,5-ciclohexadien-1-ilideno)-p-toliloxi).

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

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

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

- 20 Otros inhibidores adecuados se pueden elegir, por ejemplo, del grupo de una aluminio -N-nitrosofenilhidroxilamina, una dietilhidroxilamina y una fenotiacina.

También es posible usar una mezcla de inhibidores (los mencionados anteriormente). Preferiblemente, como inhibidor se usan hidroquinonas o catecoles, dependiendo de la elección de (tipo y cantidad de) compuesto de metal de transición, más preferiblemente el inhibidor es una hidroquinona.

- 25 En otra realización, la invención proporciona una composición de la invención, en la que el inhibidor es una hidroquinona.

Composiciones 1k y/o 2k

Las composiciones de la invención pueden ser un sistema de un componente, pero también pueden ser un sistema de dos componentes. Preferiblemente, la composición de la invención es sistema de un componente.

- 30 Con un "sistema de un componente", también denominado un sistema de 1K, se quiere decir que todos los componentes (reactivos) de la composición de recubrimiento en polvo forman parte de un polvo. En un sistema de dos componentes, también denominado sistema 2K, una composición de recubrimiento en polvo está constituida por al menos dos polvos diferentes con diferentes composiciones químicas, que mantiene los componentes reactivos físicamente separados. Se pueden mezclar al menos dos polvos diferentes en una mezcla física antes de que se ponga la composición de la invención en el envase de almacenamiento o se puede mezclar justo antes de aplicar el sistema 2K a un sustrato para permitir que tenga lugar una reacción de curado. Las composiciones de al menos dos polvos diferentes en el sistema 2K se seleccionan normalmente de manera que cada polvo contenga un ingrediente que se requiera para curar pero carezca del otro o de los otros polvos. Esta separación permite la preparación de la composición en polvo individual en un estado calentado (tal como por mezclamiento de masa fundida) sin la iniciación de la reacción de curado.

- 40 La composición de la invención puede comprender opcionalmente los aditivos normales, tales como por ejemplo ceras, pigmentos, agentes de desgaseamiento de cargas, agentes de flujo (suavidad), agentes que mejoran el aspecto o estabilizantes (luz). Se debería observar que ninguno de estos aditivos normales se considera que sea compuestos de metal de transición. Los pigmentos pueden ser inorgánicos u orgánicos. Los pigmentos inorgánicos adecuados incluyen por ejemplo, dióxido de titanio, sulfuro de cinc, fosfato de cinc, mica, óxido de hierro y/o óxido de cromo. Los pigmentos orgánicos adecuados incluyen por ejemplo compuestos azo. Las cargas adecuadas incluyen por ejemplo óxidos de metal, silicatos, carbonatos y sulfatos de metal. Los estabilizantes adecuados incluyen por ejemplo antioxidantes primarios y/o secundarios y estabilizantes de luz ultravioleta por ejemplo quinonas, compuestos fenólicos (estéricamente impedidos), fosfonitos, fosfitos, tioéteres y HALS (estabilizantes de luz de amina impedida). Ejemplos de agentes de desgaseamiento adecuados incluyen bisbenzoato de ciclohexano-dimetanol, benzoína y derivados de benzoína tales como, por ejemplo, los descritos en la patente internacional WO 02/50194. Ejemplos de agentes de flujo incluyen Byk™ 361 N. También se pueden añadir otros aditivos, tales como aditivos para mejorar la aptitud para ser tribocargados.

También pueden estar presentes agentes de nucleación en la composición de la invención para facilitar la cristalización del componente cristalino en la mezcla.

Se puede combinar cualquier característica o combinación preferida de características o combinación preferida de intervalos descritos en la invención y considerando la composición de la invención por ejemplo resinas, mezclas de resinas, sistema de iniciación térmico, agente de reticulación.

Métodos de: a) preparación de la composición de la invención y b) recubrimiento de un sustrato con una composición de la invención.

Una manera común de preparar una composición de recubrimiento en polvo es mezclar los componentes pesados por separado en un premezclador, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en un amasador, preferiblemente en un extrusor para obtener una mezcla extruida, dejar enfriar la mezcla extruida obtenida hasta que solidifique y se muele en gránulos o escamas que se muelen además para reducir el tamaño de partícula seguido por clasificación apropiada para obtener una composición de recubrimiento en polvo del tamaño de partícula correcto.

Por lo tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de recubrimiento en polvo curable por calor como se define en la presente memoria que comprende las etapas de:

- a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento en polvo curable por calor para obtener una premezcla;
- b. calentar la premezcla, preferiblemente en un extrusor, para obtener una mezcla extruida;
- c. dejar enfriar la mezcla extruida para obtener una mezcla extruida solidificada y
- d. moler la mezcla extruida solidificada en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento en polvo curable por calor.

Preferiblemente, la premezcla se calienta a una temperatura al menos 5 °C, más preferiblemente al menos 10 °C por debajo de la temperatura a la que se desea curar la composición de recubrimiento en polvo. Si se calienta la premezcla en un extrusor, se prefiere usar un control de temperatura para evitar temperaturas demasiado altas que puedan conducir al curado de la composición de la invención en el extrusor.

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para recubrir un sustrato que comprende las etapas de:

- a. aplicar una composición de recubrimiento en polvo curable por calor como se definió en la presente memoria, a un sustrato;
- b. calentar el sustrato.

La composición de la invención se puede aplicar usando las técnicas conocidas por el experto en la materia, por ejemplo usando pulverización electrostática o pulverización de lecho fluidizado electrostático o de llama.

El calentamiento del sustrato recubierto se puede realizar usando métodos convencionales, tales como con un horno de convección y/o con una lámpara de IR (N). Se puede usar incluso equipo de microondas para calentar el sustrato.

El tiempo durante el que la composición de la invención se cura al menos parcialmente está preferiblemente por debajo de 60 minutos y normalmente por encima de 1 minuto en el caso de que se use un horno de convección para calentar el recubrimiento. Más preferiblemente, el tiempo de curado está por debajo de 40 minutos, incluso más preferiblemente es a lo sumo 30 minutos, lo más preferiblemente es a lo sumo 20 minutos, especialmente es a lo sumo 10 minutos.

La temperatura, a la que se cura la composición de la invención, está preferiblemente en el intervalo de 60 a 225°C, más preferiblemente en el intervalo 60 a 130°C, incluso más preferiblemente 80 a 120°C. Preferiblemente, la temperatura de curado es menor que 130°C, más preferiblemente menor que 120°C, incluso más preferiblemente menor que 110°C, lo más preferiblemente menor que 100°C, lo más preferiblemente menor que 95°C. Preferiblemente, la temperatura de curado es al menos 65°C, más preferiblemente 70°C, incluso más preferiblemente al menos 75°C.

Por ejemplo, el tiempo de curado y la temperatura de curado de una composición de la invención pueden ser 20 minutos a 130°C, preferiblemente 10 minutos a 130°C.

Otras realizaciones y aspectos de la invención.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso de una composición según la invención para recubrir un sustrato o un artículo.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso de una composición según la invención para recubrir totalmente o

parcialmente un sustrato.

En otra realización, la invención se refiere al uso de una composición de la invención para recubrir un sustrato sensible al calor, preferiblemente madera, por ejemplo, cartón de fibra de baja densidad, cartón de fibra de densidad media y cartón de fibra de densidad alta, plástico, etc., o combinaciones de los mismos.

- 5 En otro aspecto, la invención se refiere a un sustrato que está recubierto totalmente o parcialmente con la composición de la invención.

En otro aspecto, la invención se refiere a un sustrato que está recubierto totalmente o parcialmente con un recubrimiento preparado a partir de la composición de la invención.

- 10 En una realización de la invención, el sustrato es un sustrato no sensible al calor, por ejemplo vidrio, cerámica, tablero de fibrocemento o metal, por ejemplo aluminio, cobre o acero, preferiblemente metal.

En otra realización de la invención, el sustrato es un sustrato sensible al calor.

En otra realización más, la invención proporciona un uso de la composición de la invención para recubrir un sustrato sensible al calor y/o un sustrato no sensible al calor.

- 15 En otra realización más, la invención proporciona un uso de la composición de la invención para recubrir un sustrato en el que el sustrato es un sustrato sensible al calor, por ejemplo madera o plástico o en el que el sustrato es un sustrato no sensible al calor, por ejemplo metal.

Los sustratos sensibles al calor incluyen sustratos de plástico, sustratos de madera, por ejemplo madera sólida, tal como por ejemplo: madera dura, madera blanda, contrachapado, chapa, cartón de partículas, cartón fibra de baja densidad, cartón fibra de densidad media y cartón fibra de densidad alta, materiales laminados de madera OSB (Tablero de Tiras Orientadas, por sus siglas en inglés), madera aglomerada y otro sustrato en que la madera es un constituyente importante, tal como por ejemplo sustratos de madera recubiertos de hoja fina, madera de ingeniería, madera modificada de plástico, sustratos de plástico o compuestos de madera plástica (WPC, por sus siglas en inglés); los sustratos con fibras celulósicas, por ejemplo sustratos de cartón o papel; textiles y sustratos de cuero. Ejemplos de sustratos de plástico incluyen composiciones a base de resina de poliéster insaturada, ABS (acrilonitrilo butadieno estireno, por sus siglas en inglés), resinas de melamina y formaldehído, policarbonato, polietileno, polipropileno, monómero de etileno, propileno y dieno, (EPDM, por sus siglas en inglés), olefina termoplástica (TPO, por sus siglas en inglés), poliuretano (PU), poli(óxido de propileno) (PPO, por sus siglas en inglés), poli(óxido de etileno) (PEO, por sus siglas en inglés), poli(tereftalato de etileno) y nailon, por ejemplo poliamida 6,6 y combinaciones de los mismos, por ejemplo policarbonato-ABS.

- 30 Otros sustratos sensibles al calor incluyen objetos que son una combinación de un sustrato de metal con una parte sensible al calor, tal como una manguera de plástico, partes de metal pesado, tiras, por ejemplo armazones de aluminio con tiras térmicas, etcétera.

Otros sustratos que son particularmente adecuados para recubrimiento con el recubrimiento en polvo de la invención son aquéllos en los que se desea un curado a baja temperatura para producción eficaz, tal como partes de metal pesado.

- 35 Los mercados de revestimientos de madera específicos en el caso de que la composición de la invención se pueda usar, incluyen mobiliario doméstico, tales como mesas, sillas, armarios, etc., mobiliario de dormitorio y de baño, mobiliario de oficina, mobiliario para hostelería tal como mobiliario para colegios y niños, mobiliario para hospitales, mobiliario para restaurantes y hoteles, armarios y mobiliario de cocina, paneles (lisos) para diseño interior, ventanas y puertas interiores y exteriores, marcos de ventana y marcos de puertas interiores y exteriores, revestimientos exteriores e interiores y entarimado.

- 40 Los mercados de recubrimiento de plástico específicos en el caso de que se pueda usar la composición de la invención incluyen aplicaciones para automóviles, tales como partes interiores del coche, cubiertas de ruedas, amortiguadores, partes debajo del capó, etc., alfombras flexibles, artículos deportivos, cosméticos, aplicaciones audiovisuales, tales como aparatos de televisión, caja de computadores, teléfonos, etc., aparatos domésticos y antenas parabólicas.

En otra realización más, la invención proporciona una composición de recubrimiento en polvo curable por calor, en la que la composición de recubrimiento en polvo comprende una mezcla de componentes (semi)cristalinos y amorfos.

- 50 En otra realización, la invención proporciona una composición de recubrimiento en polvo curable por calor, en la que el poliéster con insaturaciones a base de ácido fumárico tiene un índice de acidez de al menos 10 mg de KOH/g de poliéster.

Todas las realizaciones descritas en la presente memoria se pueden combinar entre sí y/o con elementos preferidos de la presente invención.

Más aspectos de la invención y características preferidas de los mismos se proporcionan en las reivindicaciones en la presente memoria.

La invención se describirá ahora con detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes que son sólo como ilustración.

5 Ejemplos

En la sección Ejemplos, la abreviatura PE representa resina de poliéster, la abreviatura PCC representa composición de recubrimiento en polvo y la abreviatura PC representa recubrimiento en polvo.

En la sección Ejemplos la abreviatura "Comp" indica un Ejemplo Comparativo de una composición de recubrimiento en polvo por ej., CompPCC1 o una composición en polvo por ej., CompPC1.

10 En las Tablas 3-6, la abreviatura "n. m." indica "no medido".

En las Tablas 6, la abreviatura "n. p. e" indica "no es posible extruir".

Métodos y técnicas analíticas para la medición de las propiedades de las resinas de poliéster usadas en las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor.

15 La temperatura de transición vítrea (T_g) (punto de inflexión) de la temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de fusión (T_f) y la entalpía de fusión (ΔH_f) se midieron por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés) en un aparato TA DSC821, Mettler Toledo, en atmósfera de N_2 como se describe en la presente memoria después de: Se puso una muestra de 10 mg en el aparato DSC. Se llevó la muestra a 25°C. En la primera curva de calentamiento, se calentó la muestra a 150°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Se mantuvo la muestra a 150°C durante 1 min. Se enfrió con posterioridad la muestra a -50°C con una velocidad de enfriamiento de 5°C/min, dando como resultado una curva de enfriamiento. Después de alcanzar -50°C se calentó inmediatamente la muestra a 150°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, proporcionando una segunda curva de calentamiento. La T_c se midió a partir de la curva de enfriamiento (150°C a -50°C, velocidad de enfriamiento 5 °C/min) mientras que la T_g , T_f y ΔH_f se determinaron a partir de la segunda curva de calentamiento (-50 °C a 150 °C, velocidad de calentamiento de 5 °C/min).

25 A menos que se indique de otro modo, el peso molecular promedio numérico teórico (M_n) se define como sigue:

$$M_n = (\sum_i N_i M_i) / (\sum_i N_i)$$

donde N_i es el número de moléculas de peso molecular M_i .

30 El M_n se calcula (valor teórico) multiplicando la funcionalidad (f) fijada como objetivo por 56.110 y dividiendo el resultado del mismo por la suma del índice de acidez (IA) fijado como objetivo (mg de KOH/g del poliéster) y el índice de hidroxilo fijado como objetivo (IOH) (mg de KOH/g del poliéster) según la siguiente ecuación:

$$M_n = (56110 \times f) / (IA + IOH)$$

35 El M_n también se puede medir (M_n medido), por ejemplo determinando el peso molecular (M_n) en tetrahidrofurano usando GPC según ISO 13885-1 empleando patrones de poliestireno y columnas apropiadas diseñadas para la determinación de los pesos moleculares.

Se llevaron a cabo mediciones de la viscosidad a 160°C, en un aparato Rheometric Scientific CT 5 (Rm 265) (Mettler Toledo). Se usó un husillo de 30 mm. La velocidad de cizallamiento aplicada fue 70 s⁻¹.

40 Los índices de acidez y de hidroxilo de las resinas de poliéster se determinaron de manera titrimétrica según ISO 2114-2000 e ISO 4629-1978, respectivamente o se determinaron de manera teórica.

El peso por insaturación etilénica también fue determinado por RMN de ¹H en un espectrómetro de RMN de 300 MHz Varian usando pirazina como patrón interno (PPI medido). Se analizaron los espectros registrados en su totalidad con software ACD y se calcularon las áreas de pico de todos los picos.

Se calculó el peso de resina por mol de insaturación con la siguiente fórmula:

$$PPI = \left[\frac{W_{pir}}{W_{resina}} \cdot \frac{1}{M_{pir}} \cdot \frac{A_{c=c} / N_{c=c}}{A_{pir} / N_{pir}} \right]^{-1}$$

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

Métodos para la medición de propiedades de los recubrimientos en polvo derivados en el curado térmico de las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor preparadas en la presente memoria.

Las propiedades de los recubrimientos en polvo de los recubrimientos en polvo que corresponden a las composiciones curables por calor presentadas en la Tabla 3 se midieron en paneles curados durante 20 minutos.

Las propiedades de los recubrimientos en polvo de los recubrimientos en polvo que corresponden a las composiciones curables por calor presentadas en las Tablas 4-6 se midieron en paneles curados durante 10 minutos.

La profundidad mínima (mm) de indentación para producir rotura [comúnmente conocido también como Penetración Lenta de Erichsen (ESP)] se determinó de acuerdo con ISO 1520:2006 (Ensayo de Ahuecamiento, especialmente §7.3), 24 horas después de curar los paneles con las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor como se describe en la presente memoria. La profundidad mínima de indentación para producir rotura se determinó para paneles recubiertos curados a 130°C. ISO 1520:2006 especifica un procedimiento de ensayo empírico para valorar la resistencia de un recubrimiento al agrietamiento y/o desprendimiento de un sustrato de metal cuando se somete a deformación gradual por indentación en condiciones estándar. El método se llevó a cabo aumentando gradualmente la profundidad de indentación para determinar la profundidad mínima (mm) a la que se agrieta el recubrimiento y/o llega a desprenderse del sustrato. Se indicó el máximo de dos mediciones válidas de la profundidad mínima de indentación para ocasionar rotura.

La adhesión se determinó usando un ensayo de corte de cruz ('Gitterschnitt') según ISO 2409 (edición 3, con fecha 15 de mayo de 2.007) a 130°C. El grado de adhesión del recubrimiento sobre el sustrato se clasificó con una escala de G0 a G5; con G0: el área de corte de cruz no fue afectada (adhesión excelente); G1 significa que el área de corte de cruz afectada es significativamente mayor que 5%; G2 significa que el área de corte de cruz afectada es significativamente mayor que 5% pero no significativamente mayor que 15%; G3 significa que el área de corte de cruz es significativamente mayor que 15 % pero no significativamente mayor que 35 %; G4 significa que el área de corte de cruz afectada es significativamente mayor que 35 % pero no significativamente mayor que 65 %; G5 significa cualquier grado de descamación que no puede ser clasificado incluso por clasificación G4 (adhesión muy deficiente). Para las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor de la invención, presentando sus correspondientes recubrimientos en polvo adhesión que oscila de G0 a G3. Los recubrimientos en polvo más preferidos presentan adhesión que oscila de G0 a G2.

Se llevaron a cabo dobles frotados de acetona (DFA) como se describe en la presente memoria para determinar el curado. Para el fin de la invención con un doble frotado de acetona (DFA) se quiere decir un movimiento hacia atrás y hacia delante sobre la superficie de un recubrimiento que tiene un espesor de aproximadamente 60 μm usando un trapo de algodón empapado en acetona, trapo de algodón que cubre una cabeza de martillo que tiene un peso de 980 gramos y un área de contacto con el recubrimiento de 2 cm^2 . Cada 20 frotados se empapa el trapo en acetona. Se continúa la medición hasta que se retira el recubrimiento (y el número DFA obtenido y la temperatura de curado se anotan) o hasta que se alcanzan 100 DFA. En el contexto de la invención, la medición se lleva a cabo en paneles curados a diversas temperaturas de curado por ejemplo a temperaturas de curado en el intervalo de 80-180 °C con un incremento de 10 °C. La temperatura de curado inferior a la que se alcanzaron 100 DFA se indicó en la presente memoria. En algunos casos, el recubrimiento se eliminó completamente a las temperaturas de curado ensayadas; por lo tanto, no se indicó temperatura específica. En el contexto de la invención, por "curar a un grado aceptable a bajas temperaturas" se quiere decir que el recubrimiento en polvo cuando se cura a lo sumo 130°C durante a lo sumo 20 minutos, es capaz de resistir al menos 100 dobles frotados de acetona (DFA). Se indicó la temperatura de curado (en °C) a la que la composición de recubrimiento en polvo puede resistir al menos 100 DFA (temperatura para 100 DFA).

El espesor del recubrimiento se midió por un medidor de espesor de recubrimiento PosiTector 6000 de DeFelsko Corporation.

Resinas de poliéster insaturado

Los monómeros usados para la preparación de las resinas de poliéster insaturadas se presentan en la Tabla 1. La Tabla 1 presenta también las propiedades de las resinas de poliéster insaturadas preparadas.

Síntesis de resinas de poliéster amorfas con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico (PE1- PE12)**Resinas de poliéster PE1, PE2 y PE7**

Se cargó un recipiente de reacción provisto de termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se enumera en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero sobre la mezcla de reacción mientras que la temperatura se aumentaba a 220°C. Con posterioridad, para la segunda etapa se añadió ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales a una temperatura de 180 °C seguido por esterificación a 205 °C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 15 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación del poliéster a presión reducida a 205 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/g de resina. El índice de acidez de la resina se llevó por debajo de 5 mg de KOH/g de resina por reacción de los grupos ácido restantes de la resina con neodecanoato de 2,3-epoxipropilo (PE 2 y PE7) o carbonato de etileno (PE1). La cantidad usada fue dependiente del índice de acidez después de la adición. Con posterioridad, se descargó el poliéster sobre una hoja fina de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resinas de poliéster PE3, PE4, PE5, PE6 y PE10.

Se cargó un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se enumera en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero por la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 240°C. Con posterioridad, para la segunda etapa se añadió ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales a una temperatura de 180°C seguido por esterificación a 205°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 65 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación de poliéster a presión reducida a 205 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 45 mg de KOH/g de resina. Con posterioridad, se descargó el poliéster sobre una hoja fina de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resina de poliéster PE8

Se cargó un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se enumera en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero por la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 230°C. Con posterioridad, para la segunda etapa se añadió ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales a una temperatura de 180°C seguido por esterificación a 205°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 40 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación de poliéster a presión reducida a 205°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 30 mg de KOH/g de resina. Con posterioridad, se descargó el poliéster sobre una hoja fina de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resina de poliéster PE9

Se cargó un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se enumera en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero por la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 230°C. Con posterioridad, para la segunda etapa se añadió ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales a una temperatura de 180°C seguido por esterificación a 205°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 55 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación de poliéster a presión reducida a 205°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 45 mg de KOH/g de resina. Con posterioridad, se descargó el poliéster sobre una hoja fina de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resina de poliéster PE11

Se cargó un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se enumera en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero por la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 220°C. Con posterioridad, para la segunda etapa se añadió ácido benzoico y ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales a una temperatura de 160°C seguido por esterificación a 220°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 30 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación de poliéster a presión reducida a 200°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/g de resina. El índice de acidez de la resina se llevó por debajo del 3,5 mg de KOH/g de resina por reacción de los grupos ácido restantes de la resina con carbonato de etileno. La cantidad usada fue dependiente del índice de acidez antes de la adición. Con posterioridad, se descargó el poliéster sobre una hoja fina de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resina de poliéster PE12

Se cargó un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se enumera en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 225°C. Con posterioridad, para la segunda etapa se añadió ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales a una temperatura de 180°C seguido por esterificación a 200°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 35 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación de poliéster a presión reducida a 205°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 25 mg de KOH/g de resina. Con posterioridad, se descargó el poliéster sobre una hoja fina de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Síntesis de resinas de poliéster cristalinas con insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico (PE13-PE14 y PE17-PE20) o insaturaciones etilénicas de ácido itacónico (PE16) o insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico y ácido itacónico (PE15). Resina de poliéster PE13, PE14, PE15, PE18, PE19 y PE20.

Se cargó un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (el alcohol y el ácido) como se enumera en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero por la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 200°C. Con posterioridad, para la segunda etapa se añadió el ácido o los ácidos insaturados junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales a una temperatura de 160°C seguido por esterificación a 205°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 40 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación de poliéster a presión reducida a 205°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 30 mg de KOH/g de resina. Con posterioridad, se descargó el poliéster sobre una hoja fina de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resina de poliéster PE16 y PE17.

Se cargó un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (el alcohol y el ácido) como se enumera en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero por la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 200°C. Con posterioridad, para la segunda etapa se añadió el ácido o los ácidos insaturados junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales a una temperatura de 160°C seguido por esterificación a 200°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 10 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación de poliéster a presión reducida a 205°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/g de resina. Con posterioridad, se descargó el poliéster sobre una hoja fina de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Todas las resinas de poliéster PE1-PE20 fueron sólidas a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Preparación de composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor: Procedimiento general.

Las composiciones de las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor se presentan en las Tablas 3-6. Los iniciadores de radicales térmicos por ejemplo peróxidos, los acelerantes, los inhibidores y los pigmentos usados para la preparación de las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor se presentan en la Tabla 2. Kronos® 2160 es dióxido de titanio de Kronos Titan GmbH, PV-5 Resiflow® es un agente de control de flujo de Worlée-Chemie GmbH.

Las composiciones curables por calor se prepararon por mezclamiento de los componentes presentados en las Tablas 3-6 en un mezclador. Con posterioridad, se extruyeron los componentes en un extrusor de doble husillo PRISM TSE16 PC a 60°C con una velocidad de tornillo de 21 rad/s (200 rpm) y un momento de torsión mayor que 90%. Se dejó enfriar la mezcla extruída a temperatura ambiente y se rompió en pequeños fragmentos. Se molieron después estos pequeños fragmentos en un molino con ultracentrífuga a 1.885 rad/s (18.000 rpm) y se tamizaron en un tamiz Retsch ZM100. La fracción tamizada con tamaño de partícula por debajo de 90 µm se recogió y se usó para experimentos adicionales.

Todas las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor preparadas en la presente memoria fueron sólidas a 23 °C y a presión atmosférica.

Preparación de los recubrimientos en polvo: Procedimiento general.

Las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor preparadas en la presente memoria fueron pulverizadas de manera electrostática (pistola de pulverización corona, 60 kV) sobre paneles de ensayo ALQ a un espesor de recubrimiento en el curado de aproximadamente 60 µm y curado a diversas temperaturas que oscilan desde 80 a 180°C durante 10 ó 20 minutos en un horno de circulación de aire (Heraeus Instruments UT6120) que proporciona recubrimientos en polvo de color blanco.

Tabla 1: Composición y caracterización de resinas de poliéster

Resina de poliéster	Composición de resina de poliéster [monómero en % en moles]										Caracterización de resina de poliéster										
	Propilenglicol	Neopentilglicol	1,4-Butanodiol	Trimetilolpropano	Acido tereftálico	Acido benzoico	Anhidrido succínico	Acido fumárico	Acido itacónico	PPI teórico	Mn teórico	Funcionalidad (f)	Indice de hidroxilo objetivo (mg KOH/g)	Indice de acidez objetivo (mg KOH/g)	Indice de hidroxilo medido (mg KOH/g)	Indice de acidez medido (mg KOH/g)	Tg (°C)	Tf (°C)	Tc (°C)	ΔHf (J/g)	
PE1		47,9		3,7	37,5			10,9		1028	2723	2,9	56,0	3,5	42,7	3,1	46,5				
PE2	48,2			3,4	38,5			9,9		1000	2521	2,9	60,1	3,5	53,2	1,5	51,9				
PE3		47,2		0,5	40,1			12,3		920	2357	2,1	5,0	45,0	5,2	47,6	58,0				
PE4		47,4		0,5	39,2			13,0		875	2402	2,1	4,0	44,9	6,6	46,2	57,0				
PE5		47,2		0,5	38,0			14,4		775	2357	2,1	5,0	45,0	6,0	47,4	56,0				
PE6		47,2		0,5	37,1			15,2		725	2357	2,1	5,0	45,0	6,2	44,7	55,0				
PE7	50,7			0,4	35,4			13,6		725	3157	2,1	37,5	0,0	36,0	0,5	58,5				
PE8		47,8		0,5	36,7			14,9		655	3527	2,2	5,0	30,0	4,2	31,2	58,0				
PE9		47,2		0,5	37,3			15,0		652	2357	2,1	5,0	45,0	3,4	47,7	56,0				
PE10		47,5		0,4	30,6			21,6		500	2374	2,1	4,0	45,4	7,3	50,0	50,0				
PE11	46,9			1,4	25,6	6,9		19,1		500	2385	0,7	13,5	3,5	13,5	3,5	40,0				
PE12	47,5			1,9	27,5			23,1		500	2744	2,6	25,0	25,0	25,1	24,3	53,0				
PE13			48,9				32,6	18,5		500	3741	2,0	0,0	30,0				122,0	85,0	80,0	
PE14			49,0				33,7	17,4		500	3366	2,0	3,2	30,0				121,5	78,4	84,6	
PE15			48,9				40,4	5,4	5,4	653	3741	2,0	0,0	30,0				108,0	66,0	71,0	
PE16			51,1				38,9		10,0	711	3741	2,0	30,0	0,0				94,0	43,0	63,0	
PE17			50,2				39,8	10,0		711	3741	2,0	30,0	0,0				114,0	91,0	90,0	
PE18			49,0				40,2	10,9		800	3366	2,0	3,2	30,0				118,8	79,7	86,0	
PE19			49,0				41,4	9,7		900	3366	2,0	3,2	30,0				118,7	80,7	91,0	
PE20			49,0				42,3	8,7		1000	3366	2,0	3,2	30,0				118,4	81,4	88,7	
A M O R F O																					
C R I S T A L I N O																					

A M O R F O

C R I S T A L I N O

Tabla 2: Iniciadores de radicales térmicos, acelerantes, inhibidor y pigmento usado para la preparación de las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor.

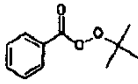
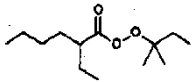
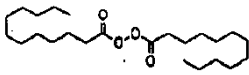
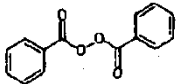
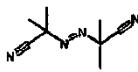
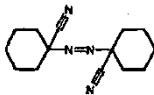
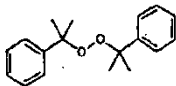
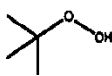
Nombre químico	Estructura	Nombre comercial	Descripción o uso
Peroxibenzoato de terc-butilo		Trigonox™ C de Akzo Nobel	Iniciador de radicales térmico (peróxido según la fórmula I)
Peroxi(2-etil)-hexanoato de terc-amilo		Trigonox™ 121 de AkzoNobel	Iniciador de radicales térmico (peróxido según la fórmula I)
Peróxido de dilauroílo		Laurox™ S de Akzo Nobel	Iniciador de radicales térmico (peróxido según la fórmula II)
Peróxido de dibenzoílo (BPO)		Luperox™ A75 de Arkema	Iniciador de radicales térmico (peróxido según la fórmula II)
2,2-Azodi(isobutironitrilo) (AIBN)		AIBN Perkadox™ de Akzo Nobel	Iniciador de radicales térmico (compuesto azo, no un peróxido según la fórmula I o la fórmula II)
1,1-Azodi (hexahidrobenczonitrilo)			Iniciador de radicales térmico (compuesto azo, no un peróxido según la fórmula I la fórmula II)
Peróxido de dicumilo		BC-FF Perkadox™ de AkzoNobel	Iniciador de radicales térmico (peróxido pero no un peróxido según la fórmula I o la fórmula II)
Hidroperóxido de terc-butilo		A-W70 Trigonox™ de AkzoNobel	Iniciador de radicales térmico (peróxido pero no un peróxido según la fórmula I o la fórmula II)
bis(2-etilhexanoato) de cobalto		Octoato de cobalto COMMENT™ de De Monchy International B.V.	Acelerante
Estearato de cobalto			Acelerante
Terc-butilhidroquinona			Inhibidor
Kronos 2160			Pigmento

Tabla 3: Composición de composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor y propiedades de sus correspondientes recubrimientos en polvo.

Composición de recubrimiento en polvo curable por calor	Composición de composición de recubrimiento en polvo curable por calor											Propiedad de recubrimiento en polvo					
	Políster amorfo	Cantidad de resina amorfa (g)	Políster cristalino	Cantidad de resina cristalina (g)	% en peso de políster cristalino sobre cantidad total de políster amorfo y políster cristalino	Perbenzoato de terc-butilo (ppc)	Peróxido de dilaurilo (ppc)	2,2-Azodi(isobutironitrilo) (ppc)	1,1-Azodi(hexahidrobenzonitrilo) (ppc)	Peróxido de dicumilo (ppc)	Hidroperóxido de t-butilo (ppc)	bis(2-etil-hexanoato) de cobalto (g)	Terc-butil-hidroquinona (g)	Kronos 2160 (g)	Temperatura (°C) para 100 DFA	Profundidad mínima de indentación para ocasionar rotura (mm)	Adhesión (Gitterschnitt)
Comp PCC1	PE11	100,0			0,0	2,0						0,20	0,05		100	< 1	n.m.
Comp PCC2	PE7	100,0			0,0	0,8						0,18	0,05		100	< 1	n.m.
Comp PCC3	PE7	100,0			0,0	0,8						0,18	0,05	50,0	100	< 1	n.m.
Comp PCC4	PE7	100,0			0,0		2,4						0,05		120	< 1	n.m.
Comp PCC5	PE12	100,0			0,0	1,6						0,30	0,05	50,0	120	< 1	n.m.
Comp PCC6	PE2	100,0			0,0	0,6						0,15	0,05	50,0	> 180	< 1	n.m.
Comp PCC7	PE2	100,0			0,0		2,4						0,05		> 180	< 1	n.m.
Comp PCC8	PE2	100,0			0,0		4,8						0,05		> 180	< 1	n.m.
Comp PCC9	PE2	100,0			0,0	1,6						0,30	0,05		> 150	< 1	n.m.
Comp PCC10	PE7	100,0			0,0			1,0					0,05		160	< 1	n.m.
Comp PCC11	PE7	100,0			0,0				1,0				0,05		160	< 1	n.m.
Comp PCC12	PE7	100,0			0,0					1,0			0,05		> 180	< 1	n.m.
Comp PCC13	PE7	100,0			0,0						1,0		0,05		> 180	< 1	n.m.
Comp PCC14	PE7	100,0			0,0	0,1						0,005	0,05		160	< 1	n.m.
Comp PCC15	PE8	100,0			0,0	1,0						0,15	0,05	50,0	120	< 1	G0

Composición de recubrimiento en polvo curable por calor	Composición de composición de recubrimiento en polvo curable por calor													Propiedad de recubrimiento en polvo			
	Políster amorfo	Cantidad de resina amorfa (g)	Políster cristalino	Cantidad de resina cristalina (g)	% en peso de políster cristalino sobre cantidad total de políster amorfo y políster cristalino	Perbenzoato de terc-butilo (ppc)	Peróxido de dilaurilo (ppc)	2,2-Azodi(isobutironitrilo) (ppc)	1,1-Azodi(hexahidrobenzonitrilo) (ppc)	Peróxido de dicumilo (ppc)	Hidroperoxido de t-butilo (ppc)	bis-(2-etil-hexanoato) de cobalto (g)	Terc-butylhidroquinona (g)	Kronos 2160 (g)	Temperatura (°C) para 100 DFA	Profundidad mínima de indentación para ocasional rotura (mm)	Adhesión (Gitterschnitt)
Comp PCC16	PE8	100,0			0,0	1,0						0,29	0,05	50,0	100	<1	G0
Comp PCC17	PE9	100,0			0,0	1,0						0,29	0,05	50,0	120	<1	G0
Comp PCC18	PE1	100,0			0,0	0,6						0,15	0,05	50,0	>180	<1	n.m.
Comp PCC19			PE13	100,0	100,0	1,8						0,22	0,05	50,0	120	<1	G5
PCC1	PE8	75,0	PE17	25,0	25,0	1,0						0,38	0,05	50,0	100	7,0	G0
PCC2	PE8	60,0	PE17	40,0	40,0	1,0						0,38	0,05	50,0	120	7,0	G0
PCC3	PE8	75,0	PE16	25,0	25,0	1,0						0,38	0,05	50,0	120	6,2	G0
PCC4	PE8	60,0	PE16	40,0	40,0	1,0						0,38	0,05	50,0	120	6,3	G0
PCC5	PE8	75,0	PE15	25,0	25,0	1,0						0,38	0,05	50,0	120	7,0	G0

Tabla 4: Composición de composiciones de recubrimiento en polvo curable por calor y propiedades de sus correspondientes recubrimientos en polvo

Composición de recubrimiento en polvo curable por calor	Composición de composición de recubrimiento en polvo curable por calor										Propiedad de recubrimiento en polvo		
	Políster amorfo	Cantidad (g)	Políster cristalino	Cantidad (g)	% en peso de políster cristalino sobre la cantidad total de políster amorfo y políster cristalino	Perbenzoato de terc-butilo (ppc)	Estearato de cobalto (g)	Terc-butilhidroquinona (g)	Kronos 2160 (g)	Temperatura (°C) para 100 DFA	Profundidad mínima de indentación para ocasional rotura (mm)	Adhesión (Gitterschnitt)	
Comp PCC20	PE10	100,0			0,0	1,6	0,29	0,05	50,0	110	<1	G1	
Comp PCC21	PE10	95,0	PE14	5,0	5,0	1,6	0,29	0,05	50,0	100	<1	G0	
PCC6	PE10	90,0	PE14	10,0	10,0	1,6	0,29	0,05	50,0	110	1,4	G0	
PCC7	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0	1,6	0,29	0,05	50,0	110	2,6	G1	
PCC8	PE10	70,0	PE14	30,0	30,0	1,6	0,29	0,05	50,0	110	2,7	G0	
PCC9	PE10	60,0	PE14	40,0	40,0	1,6	0,29	0,05	50,0	120	4,7	G1	
PCC10	PE10	50,0	PE14	50,0	50,0	1,6	0,29	0,05	50,0	120	4,5	G1	
Comp PCC22	PE10	0,0	PE14	100,0	100,0	1,6	0,29	0,05	50,0	120	<1	G0	

Tabla 5: Composición de composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor y propiedades de sus correspondientes recubrimientos en polvo.

Composición de recubrimiento en polvo curable por calor	Composición de composición de recubrimiento en polvo curable por calor													Propiedad de recubrimiento en polvo		
	Políester amoro	Cantidad de políester amoro (g)	Políester amoro PPI	Políester cristalino	Cantidad de políester cristalino (g)	Políester cristalino PPI	Cantidad de políester amoro y políester cristalino	Perbenzoato de terc-butilo (ppc)	Estearato de cobalto (g)	Terc-butil-hidroquinona (g)	Kronos 2160 (g)	Temperatura (°C) para 100 DFA	Profundidad mínima de indentación para ocasionar rotura (mm)	Adhesión (Gitterschnitt)		
Comp PCC23	PE3	80,0	920	PE14	20,0	500	20,0	1,6	0,29	0,05	50,0	120	<1	G0		
Comp PCC24	PE4	80,0	875	PE14	20,0	500	20,0	1,6	0,29	0,05	50,0	120	<1	G0		
PCC11	PE5	80,0	775	PE14	20,0	500	20,0	1,6	0,29	0,05	50,0	120	1,2	G0		
PCC12	PE6	80,0	725	PE14	20,0	500	20,0	1,6	0,29	0,05	50,0	120	3,5	G0		
PCC7	PE10	80,0	500	PE14	20,0	500	20,0	1,6	0,29	0,05	50,0	110	2,6	G0		
PCC13	PE10	80,0	500	PE20	20,0	1000	20,0	1,6	0,29	0,05	50,0	120	3,4	G3		
PCC14	PE10	80,0	500	PE18	20,0	800	20,0	1,6	0,29	0,05	50,0	120	2,0	G0		
PCC15	PE10	80,0	500	PE19	20,0	900	20,0	1,6	0,29	0,05	50,0	120	3,0	G3		

Tabla 6: Composición de composiciones de recubrimiento en polvo curable por calor y propiedades de sus correspondientes recubrimientos en polvo

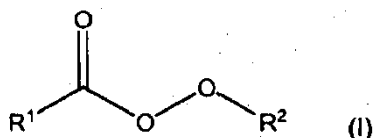
Composición de recubrimiento en polvo curable por calor	Composición de composición de recubrimiento en polvo curable por calor												Propiedad de recubrimiento en polvo			
	Políster amorfo	Cantidad (g)	Políster cristalino	Cantidad (g)	% en peso de políster cristalino sobre cantidad total de políster amorfo y políster cristalino	Peroxi-(2-etil)-hexanoato de terc-amilo (ppc)	Peróxido de dibenzol (ppc)	Perbenzoato de terc-butilo (ppc)	Peróxido de dicumilo (ppc)	Hidroperoxido de t-butilo (ppc)	Estearato de cobalto (g)	Terc-butil-hidroquinona (g)	Kronos 2160 (g)	Temperatura (°C) para 100 DFA	Profundidad mínima de indentación para ocasionar rotura (mm)	Adhesión (Gitterschnitt)
Comp PCC25	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0				2,2			0,05	50,0	>180	n.m.	n.m
Comp PCC26	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0				2,2		0,29	0,05	50,0	>180	n.m.	n.m
Comp PCC27	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0					1,0		0,05	50,0	>180	n.m.	n.m
Comp PCC28	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0					1,0	0,29	0,05	50,0	n.p.e	n.p.e	n.p.e
PCC16	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0	1,8					0,29	0,05	50,0	100	1,6	G0
PCC17	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0		4,1				0,29	0,05	50,0	130	6,3	G0
CompPCC29	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0						0,29	0,05	50,0	>130	n.m.	n.m
CompPCC30	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0						0,29	0,05	50,0	120	0,7	G0
PCC18	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0						0,29	0,05	50,0	120	1,2	G0
PCC19	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0						0,29	0,05	50,0	120	2,6	G0
PCC7	PE10	80,0	PE14	20,0	20,0						0,29	0,05	50,0	110	2,6	G0

Como se puede ver a partir de los Ejemplos en las Tablas 3-6 junto con los Ejemplos en la Tabla 1, sólo cuando una composición de recubrimiento en polvo curable por calor que comprende:

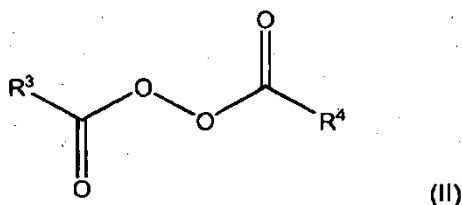
- i) al menos una resina de poliéster cristalina presente en una cantidad de al menos 7,5 % en peso y
- ii) al menos una resina de poliéster amorfa presente en una cantidad de a lo sumo 92,5 % en peso y
- 5 iii) al menos un peróxido presente en una cantidad de al menos 0,65 partes de peróxido en cien partes de i)+ ii) (ppc),

en la que,

- al menos una resina de poliéster cristalina tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico y/o al menos una resina de poliéster amorfa tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico;
- 10 - si al menos una resina de poliéster amorfa tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, entonces el peso teórico por insaturación etilénica (PPI) de al menos una resina de poliéster amorfa es a lo sumo 850 g/mol;
- 15 - el % en peso se basa en la cantidad total de i)+ ii);
- el peróxido se elige del grupo de perésteres y monopercarbonatos según la fórmula (I):



- 20 en la que R^1 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, un arilo C_{6-20} o para OR^5 , en la que R^5 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, o para un arilo C_{6-20} opcionalmente sustituido; R^2 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido o para un arilo C_{6-20} opcionalmente sustituido y peranhídridos de fórmula (II):



- 25 en la que R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, un arilo C_{6-20} o para OR^6 , en la que R^6 representa un alquilo C_{1-10} opcionalmente sustituido o un arilo C_{6-20} y cualquier combinación de peróxidos según la fórmula (I) o la fórmula (II) de los mismos,

- 30 Fueron usados para preparar recubrimientos en polvo, dichas composiciones fueron curadas a un grado aceptable a baja temperatura por ejemplo a 130°C durante a lo sumo 20 minutos, dichas composiciones se molieron, se tamizaron y se extruyeron y dichas composiciones en el curado térmico formaron recubrimientos en polvo que presentaron flexibilidad mejorada. Las composiciones de la invención en el curado por calor formaron recubrimientos en polvo que presentaban buena adhesión. Además, las composiciones de la invención se pueden usar convenientemente sobre composición sensible al calor y/o no sensible al calor, incluso si la composición es muy pigmentada. Esto se puede observar por comparación de los ejemplos comparativos de las Tablas 3-6 con los Ejemplos según la invención.

- 35 Más en particular, como se puede observar a partir de los Ejemplos en la Tabla 3, la combinación de una resina de poliéster cristalina, una resina de poliéster amorfa y un peróxido según la invención, en particular la introducción de la primera, ha permitido sorprendentemente composiciones de recubrimiento en polvo que se curaron a un grado aceptable a baja temperatura por ejemplo 130 °C durante a lo sumo 20 minutos, dichas composiciones se molieron, se tamizaron y se extruyeron y dichas composiciones en el curado por calor formaron recubrimientos en polvo que presentaron flexibilidad mejorada. Las composiciones de la invención en el curado por calor formaron recubrimientos en polvo que presentaban una buena adhesión. Además, las composiciones de la invención pueden usarse convenientemente en composición sensible al calor y/o no sensible al calor, incluso si la composición es muy pigmentada. Esto se puede observar por comparación de los ejemplos comparativos de la Tabla 3 con los Ejemplos según la invención.

Como se puede observar a partir de los Ejemplos en la Tabla 4, la combinación de una resina de poliéster cristalina,

- una resina de poliéster amorfa y un peróxido según la invención, en particular la introducción de lo primero en una cantidad de al menos 7,5% en peso, ha proporcionado sorprendentemente composiciones de recubrimiento en polvo que se curaron a un grado aceptable a baja temperatura por ejemplo 130°C durante a lo sumo 20 minutos, dichas composiciones se molieron, se tamizaron y se extruyeron y dichas composiciones en el curado por calor formaron recubrimientos en polvo que presentaban flexibilidad mejorada. Las composiciones de la invención en el curado por calor forman recubrimientos en polvo que presentaban una buena adhesión. Además, las composiciones de la invención se pueden usar convenientemente en composición sensible al calor y/o no sensible al calor, incluso si la composición es muy pigmentada. Esto se puede observar por comparación de los ejemplos comparativos de la Tabla 4 con los Ejemplos según la invención.
- 10 Como se puede observar a partir de los Ejemplos en la Tabla 5, la combinación de una resina de poliéster cristalina, una resina de poliéster amorfa y un peróxido de acuerdo con la invención, en particular cuando la resina de poliéster amorfa presenta insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico y un PPI teórico de a lo sumo 850 g/mol y/o el PPI teórico de las resinas de poliéster amorfas y cristalinas es menor que 2.500 g/mol, ha proporcionado sorprendentemente composiciones de recubrimiento en polvo que fueron curadas en un grado aceptable a baja
- 15 temperatura por ejemplo a 130 °C durante a lo sumo 20 minutos, dichas composiciones se molieron, se tamizaron y se extruyeron y dichas composiciones en el curado por calor formaron recubrimientos en polvo que presentaron flexibilidad mejorada. Las composiciones de la invención en el curado por calor formaron recubrimientos en polvo que presentaron buena adhesión. Además, las composiciones de la invención se pueden usar convenientemente en composición sensible al calor y/o no sensible al calor, incluso si la composición es muy pigmentada. Esto se puede observar por comparación de los ejemplos comparativos de la Tabla 5 con los Ejemplos de acuerdo con la
- 20 invención.
- Como se puede observar a partir de los Ejemplos la Tabla 6, la combinación de una resina de poliéster cristalina, una resina de poliéster amorfa y un peróxido según la invención, en particular cuando el peróxido se lee en la fórmula (I) o la fórmula (II) y esté presente en una cantidad de al menos 0,65 ppc, ha proporcionado sorprendentemente composiciones de recubrimiento en polvo que fueron curadas en un grado aceptable a baja
- 25 temperatura por ejemplo a 130°C durante a lo sumo 20 minutos, dichas composiciones se molieron, se tamizaron y se extruyeron y dichas composiciones en el curado por calor formaron recubrimientos en polvo que presentaron flexibilidad mejorada. Las composiciones de la invención en el curado por calor formaron recubrimientos en polvo que presentaron una buena adhesión. Además, las composiciones de la invención se pueden usar convenientemente en composiciones sensibles al calor y/o no sensibles al calor, incluso si la composición es muy pigmentada. Las composiciones de recubrimiento en polvo curables por calor más preferidas tienen un peróxido que se lee en la fórmula (I) o la fórmula (II) y está presente en una cantidad de al menos 0,80 ppc puesto que proporcionaron recubrimientos en polvo con flexibilidad mejorada adicional. Esto se puede observar por comparación de los ejemplos comparativos de la Tabla 6 con los Ejemplos según la invención.
- 30

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento en polvo curable por calor que comprende:

i) al menos una resina de poliéster cristalina presente en una cantidad de al menos 7,5 % en peso y

ii) al menos una resina de poliéster amorfa presente en una cantidad de a lo sumo 92,5 % en peso y

5 iii) al menos un peróxido presente en una cantidad de al menos 0,65 partes de peróxido en cien partes de i)+ ii) (ppc),

en la que,

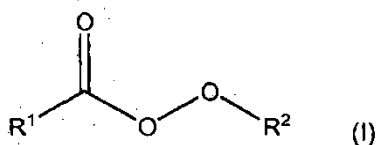
- al menos una resina de poliéster cristalina tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico y/o al menos una resina de poliéster amorfa tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico;

10 - si al menos una resina de poliéster amorfa tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, entonces el peso teórico por insaturación etilénica (PPI) de al menos una resina de poliéster amorfa es a lo sumo 850 g/mol;

- el % en peso se basa en la cantidad total de i)+ ii);

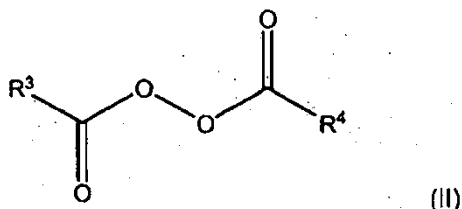
- el peróxido se elige del grupo de perésteres y monopercarbonatos según la fórmula (I):

15



en la que R¹ representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, un arilo C₆₋₂₀ o por OR⁵, en el que R⁵ representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido o por un arilo C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido; R² representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido o por un arilo C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido y peranhídridos de fórmula (II):

20



en la que R³ y R⁴ representan cada uno independientemente un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, un arilo C₆₋₂₀ o por OR⁶, en la que R⁶ representa un alquilo C₁₋₁₀ opcionalmente sustituido o un arilo C₆₋₂₀ y cualquier combinación de peróxidos de acuerdo con la fórmula (I) y la fórmula (II) de los mismos.

25 2. Composición según la reivindicación 1, en la que al menos una resina de poliéster cristalina está presente en una cantidad de a lo sumo 85 % en peso y en la que al menos una resina de poliéster amorfa está presente en una cantidad de al menos 15 % en peso.

30 3. Composición según la reivindicación 1, en la que al menos una resina de poliéster cristalina está presente en una cantidad de al menos 10 y a lo sumo 40 % en peso y en la que al menos una resina de poliéster amorfa está presente en una cantidad de al menos 60 y a lo sumo 90% en peso.

4. Composición según la reivindicación 1, en la que al menos una resina de poliéster cristalina está presente en una cantidad de al menos 17,5 y a lo sumo 50 % en peso y en la que al menos una resina de poliéster amorfa está presente en una cantidad de al menos 50 y a lo sumo 82,5% en peso.

35 5. Composición según la reivindicación 1, en la que al menos una resina de poliéster cristalina está presente en una cantidad de al menos 20 y a lo sumo 50% en peso y en la que al menos una resina de poliéster amorfa está presente en una cantidad de al menos 50 y a lo sumo 80% en peso.

6. Composición según la reivindicación 1, en la que al menos una resina de poliéster cristalina está presente en una cantidad de al menos 20 y a lo sumo 40% en peso y en la que al menos una resina de poliéster amorfa está presente en una cantidad de al menos 60 y a lo sumo 80% en peso.

40 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que al menos una resina de poliéster

crystalina y al menos la resina de poliéster amorfa, tienen cada una un Mn teórico de al menos 2.200 Da y de a lo sumo 8.000 Da.

- 5 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que al menos una resina de poliéster amorfa tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico y un peso teórico por insaturación etilénica (PPI) de a lo sumo 850 g/mol.
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que al menos una resina de poliéster cristalina y/o al menos una resina de poliéster amorfa tiene además de insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico también otras insaturaciones etilénicas basadas en monómeros de di-ácido o anhídrido.
- 10 10. Composición según la reivindicación 9, en la que las otras insaturaciones etilénicas basadas en monómeros de di-ácido o anhídrido se eligen del grupo de: ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, anhídridos de ácido itacónico y mezclas de los mismos.
11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que tanto al menos una resina de poliéster cristalina como al menos una resina de poliéster amorfa, tienen cada una insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.
- 15 12. Composición según la reivindicación 11, en la que tanto al menos una resina de poliéster cristalina como al menos una resina de poliéster amorfa, tienen cada una sólo insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.
13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el peróxido está presente en una cantidad de al menos 0,8 ppc.
- 20 14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el peróxido está presente en una cantidad de al menos 0,9 ppc.
15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el peróxido está presente en una cantidad de al menos 1 ppc.
16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que el peróxido está presente en una cantidad de menor que 10 ppc.
- 25 17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que el peróxido está presente en una cantidad de menor que 8 ppc.
18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que el peróxido está presente en una cantidad de menor que 7 ppc.
- 30 19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en la que la composición comprende además un compuesto de metal de transición elegido del grupo de sales de metal de transición, complejos de metal de transición y mezclas de los mismos, de metales de transición elegidos del grupo de Mn, Fe, Co y Cu.
20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en la que R² representa terc-butilo.
21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en la que R¹ representa fenilo y R² representa terc-butilo.
- 35 22. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en la que R³ y R⁴ representan ambos fenilo o ambos representan undecano.
23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en la que la composición comprende además un inhibidor elegido del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles, fenotiazinas, hidroquinonas, benzoquinonas o mezclas de los mismos.
- 40 24. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en la que la composición está sustancialmente exenta de un agente de reticulación.
25. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en la que si al menos una resina de poliéster amorfa tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, entonces la temperatura de transición vítrea (T_g) medida por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, de al menos una resina de poliéster amorfa es a lo sumo 65 °C.
- 45 26. Procedimiento para la preparación de una composición de revestimiento en polvo curable por calor como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25 que comprende las etapas de:
 - a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento en polvo curable por calor para obtener una premezcla;

- b. calentar la premezcla, preferiblemente en un extrusor, para obtener una mezcla excluida;
 - c. dejar enfriar la masa extruida para obtener una masa extruida solidificada y
 - d. moler la masa extruida solidificada en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento en polvo curable por calor.
27. Procedimiento para recubrir un sustrato que comprende las etapas de:
- a. aplicar una composición de recubrimiento en polvo curable por calor como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25 a un sustrato;
 - b. calentar el sustrato.
28. Sustrato que es recubierto totalmente o parcialmente con una composición de recubrimiento en polvo curable por calor como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.
29. Sustrato que es recubierto totalmente o parcialmente con un recubrimiento preparado a partir de la composición de recubrimiento en polvo curable por calor como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.
30. Uso de una composición de recubrimiento en polvo curable por calor como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, para recubrir un sustrato o un artículo.