

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 082**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/00** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/17** (2006.01)

**C08K 5/49** (2006.01)

**C09D 167/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2012 E 14173235 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2781544**

54 Título: **Composiciones de resina para composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles**

30 Prioridad:

**25.03.2011 EP 11159836**

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

**27.12.2016**

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)  
Het Overloon 1  
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**HUANG, RUBIN;  
BOLKS, JURJEN;  
CUIJPERS, JUUL;  
BUIJSEN, PAULUS FRANCISCUS ANNA y  
VAN BERGT, CORNELIS JOHANNES  
BARTHELOMEUS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 595 082 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de resina para composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles

La invención se refiere a una composición de resina que comprende un poliéster y un compuesto de organofósforo químicamente distinto del poliéster. La invención también se refiere a composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles que comprenden dicha composición de resina y un agente de reticulación con grupos funcionales capaces de reaccionar con el poliéster. La invención también se refiere a revestimientos en polvo preparados a partir de dichas composiciones en polvo termoendurecibles, a un sustrato revestido con dichas composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles, y al uso del compuesto de organofósforo o del poliéster o de las composiciones de resina en composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles que son estables durante el almacenamiento, se pueden curar a bajas temperaturas, pueden proporcionar revestimientos en polvo que no tienen eflorescencia, tienen buena lisura, tienen suficiente resistencia al impacto inverso (RIR), y preferiblemente tienen también buen límite de desgasificación.

Las composiciones de revestimiento en polvo que son materiales sólidos secos, finamente divididos, que fluyen libremente a temperatura ambiente y a presión atmosférica han ganado una considerable popularidad en años recientes con respecto a composiciones de revestimiento en líquido por una serie de razones. Los revestimientos en polvo son materiales fáciles de usar y ecológicos, puesto que están virtualmente libres de vehículos disolventes orgánicos volátiles dañinos que normalmente están presentes en composiciones de revestimiento en líquido. Por lo tanto, los revestimientos en polvo dan pocos materiales volátiles, si los dan, al medio ambiente cuando son curados. Esto elimina los problemas de emisión de disolventes asociados con composiciones de revestimiento en líquido, tales como contaminación del aire y peligros para la salud de los trabajadores empleados en operaciones de revestimiento. Las composiciones de revestimiento en polvo (o normalmente también conocidas como polvos) también son limpias y convenientes de usar, puesto que se aplican de manera limpia sobre el sustrato ya que están en forma de sólido seco. Los polvos son fácilmente barridos en el caso de un derrame, y no requieren limpieza especial ni suministros de contención del derrame, como sí lo hacen las composiciones de revestimiento en líquido. De este modo se mejora la higiene del trabajo. Además, las composiciones de revestimiento en polvo son esencialmente 100% reciclables, puesto que los polvos pulverizados se pueden recuperar completamente y recombinar con alimentación de polvo reciente. El reciclaje de los revestimientos en líquido durante la aplicación no se realiza a menudo, lo que conduce a mayores residuos y costes de desecho de residuos peligrosos. Además, las composiciones de revestimiento en polvo están listas para el uso, es decir, no es necesario la reducción de la concentración o la dilución.

Las composiciones de revestimiento en polvo son típicamente partículas finamente divididas de un polímero, y un agente de reticulación en caso de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible, que también contienen habitualmente pigmentos, cargas, y otros aditivos. Tras la aplicación al sustrato, las partículas de polvo individuales se funden en un horno y coalescen para formar una película continua típicamente conocida como un revestimiento en polvo que tiene propiedades decorativas y protectoras asociadas con los revestimientos orgánicos convencionales. Los métodos de aplicación de las composiciones de revestimiento en polvo son considerados procedimientos de revestimiento por fusión; esto es, en algún momento en el procedimiento de revestimiento, las partículas del polvo se deben fundir o derretir. Aunque esto se lleva a cabo habitualmente en un horno de convección, también se han usado métodos de calentamiento por infrarrojos, por resistencia y por inducción. Por lo tanto, con pocas excepciones, los revestimientos en polvo son aplicados en la factoría en instalaciones fijas, excluyendo esencialmente su uso en aplicaciones de mantenimiento. Las composiciones de revestimiento en polvo se aplican típicamente sobre un sustrato vía un procedimiento de pulverización electrostática; la composición de revestimiento en polvo se dispersa en una corriente de aire y se hace pasar a través de un campo de descarga de corona, en el que las partículas adquieren una carga electrostática. Las partículas cargadas son atraídas y depositadas sobre el objeto triturado a revestir. El objeto, habitualmente a temperatura ambiente, se coloca entonces en un horno, en el que el polvo se funde y forma un revestimiento en polvo. Se ha desarrollado un procedimiento híbrido basado en una combinación de técnicas de cargado electrostático con alto voltaje y de aplicación de lecho fluidizado (lecho fluidizado electrostático), así como métodos de aplicación por pulverización triboeléctrica. Las composiciones de revestimiento en polvo y su procedimiento de aplicación son las composiciones y procedimiento de revestimiento preferidos para revestir muchos artículos familiares tales como equipo para el césped y el jardín, mobiliario para el patio y otro mobiliario metálico, armarios eléctricos, farolas, estanterías y expositores, y muchos componentes de automoción. Actualmente, las composiciones de revestimiento en polvo están ampliamente aceptadas, con miles de instalaciones en las factorías de fabricantes de equipos originales (OEMs) y tiendas de trabajos de revestimiento para clientes.

Las composiciones de revestimiento en polvo pueden ser termoendurecibles o termoplásticas. La presente invención se refiere al campo de composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles. La preparación de composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles se describe por Misev en "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (p. 224-300; 1991, John Wiley).

Las composiciones de revestimiento en polvo se separan frecuentemente en grados decorativos y funcionales. Los grados decorativos son generalmente más finos en el tamaño de partículas, y el color y aspecto son importantes. Se aplican a un sustrato frío usando técnicas electrostáticas a un grosor de película relativamente bajo, por ejemplo 20-

75  $\mu\text{m}$ . Los grados funcionales se aplican habitualmente en películas gruesas, por ejemplo 200-1000  $\mu\text{m}$ , usando técnicas de revestimiento de lecho fluidizado, por floculación, o por pulverización electrostática a partes precalentadas. La resistencia a la corrosión y las propiedades eléctricas, mecánicas y otras propiedades funcionales son más importantes en los revestimientos funcionales. Otra distinción de composiciones de revestimiento en polvo es aquella entre grados de interior (interior) y exterior (exterior). Los grados de exterior presentan típicamente mejor resistencia a la intemperie con respecto a los grados de interior.

Una clase importante de composiciones de revestimiento en polvo de grado de interior se basa en una combinación de una resina de poliéster funcionalizada con ácido y una resina epoxídica, conocidas también habitualmente como composiciones de revestimiento en polvo "híbridas". Las resinas epoxídicas, o compuestos habitualmente conocidos como epoxis o epoxi, son una clase importante de materiales poliméricos, caracterizados por la presencia de más de un anillo de tres miembros conocido como el grupo epoxi, epóxido, oxirano, o etoxilina. Las expresiones compuestos epoxi o resinas epoxi o epoxis se usarán de forma intercambiable en el contexto de la presente invención. Las resinas epoxi son una de las clases más versátiles de compuestos químicos que han ganado una amplia aceptación como materiales de lección para una multitud de aplicaciones de revestimientos.

Debido a su método de aplicación que implica en algún momento en el tiempo calentar a una temperatura requerida para fundir y curar una composición de revestimiento en polvo termoendurecible, el sustrato debe ser capaz de soportar esta temperatura, limitando la aplicación de composiciones de revestimiento en polvo a sustratos metálicos, cerámicos y de vidrio en la mayoría de las veces.

A fin de cumplir con normativas medioambientales más restrictivas, ha habido una mayor atención hacia el desarrollo de composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles que se pueden curar a bajas temperaturas. Se desea una disminución en la temperatura a la que se puede curar una composición de revestimiento en polvo termoendurecible, ya que esto es económico, medioambiental y técnicamente ventajoso. Una disminución en la temperatura de curado, a la vez que se mantiene constante el tiempo de curado, reduce el consumo de energía, lo que es beneficioso tanto desde el punto de vista ecológico como económico, haciendo al mismo tiempo a este tipo de composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles atractivas a los revestidores en polvo, puesto que también se puede incrementar significativamente la producción de sus líneas de revestimiento en polvo. Además, debido a una disminución del tiempo de curado, también se pueden usar sustratos sensibles al calor, ampliando de ese modo el campo de aplicación para tal composición de revestimiento en polvo termoendurecible.

Además, debido al coste elevado de composiciones de revestimiento en polvo basadas solamente en mezclas de resina epoxi, es deseable sustituir parte de las resinas epoxi por otro tipo de polímero que sea más barato de producir, tal como por ejemplo un poliéster, sin comprometer el comportamiento del revestimiento final.

El documento EP 1.067.159 A1 describe composiciones termoendurecibles para revestimientos en polvo que comprenden un poliéster rico en ácido isoftálico que contiene grupos ácido carboxílico lineal o ramificado, un poliéster que contiene grupos hidroxilo lineal o ramificado, y un sistema de agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos ácido carboxílico y con los grupos hidroxilo de los poliéster, caracterizadas por que el poliéster rico en ácido isoftálico que contiene grupos carboxílicos es amorfo, y el poliéster que contiene grupos hidroxilo es semicristalino.

El documento US 6.660.398 B1 describe composiciones de revestimiento termoendurecibles en polvo que comprenden un aglutinante que comprende una mezcla de:

(a) un poliéster amorfo que contiene grupos carboxilo, rico en ácido isoftálico, preparado a partir de un constituyente ácido que comprende de 55 a 100% en moles de ácido isoftálico, de 0 a 45% en moles de al menos un ácido dicarboxílico distinto de ácido isoftálico, y de 0 a 10% en moles de un ácido policarboxílico que contiene al menos 3 grupos carboxilo, y a partir de un constituyente alcohólico que comprende de 60 a 100% en moles de neopentilglicol, de 0 a 40% en moles de al menos un compuesto hidroxilado distinto de neopentilglicol, y de 0 a 10% en moles de un compuesto polihidroxilado que contiene al menos tres grupos hidroxilo, teniendo el mencionado poliéster amorfo una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 50°C y un índice de acidez de 15 a 100 mg de

(b) un poliéster semicristalino que contiene grupos carboxilo preparado (b1) a partir de ácido 1,12-dodecanodioico y a partir de un diol alifático saturado con una cadena lineal que tiene de 2 a 16 átomos de carbono, y opcionalmente a partir de un ácido policarboxílico que contiene al menos 3 grupos carboxilo o a partir de un poliol que contiene al menos 3 grupos hidroxilo, o (b2) a partir de 40 a 100% en moles de ácido 1,12-dodecanodioico y de 0 a 60% en moles de un ácido dicarboxílico alifático con una cadena lineal de 4 a 9 átomos de carbono, calculado con respecto al total de los ácidos dicarboxílicos, a partir de un tiol cicloalifático que tiene de 3 a 16 átomos de carbono, y opcionalmente a partir de un ácido policarboxílico que tiene al menos 3 grupos carboxilo o a partir de un poliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilo, teniendo el mencionado poliéster semicristalino un punto de fusión (Tm) de al menos 40°C y un índice de acidez de 5 a 50 mg de KOH/g; y

(c) un agente de reticulación.

El documento EP 0.600.546 A1 describe una composición aglutinante para revestimientos en polvo termoendurecibles que comprende (i) un polímero tal como un poliéster, un poliacrilato o un poliéter a base de bisfenol, capaz de reaccionar con grupos epoxi, y (ii) un agente de reticulación que contiene grupos epoxi.

5 Por lo tanto, existe el deseo de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible que tenga la capacidad de ser curada a una baja temperatura de, por ejemplo, en el intervalo de 110 hasta e incluyendo 225°C, preferiblemente durante tiempos de hasta e incluyendo 60 minutos, y que sea estable durante el almacenamiento. Además de desear una composición de revestimiento en polvo termoendurecible estable durante el almacenamiento que se pueda curar a baja temperatura (el curado a baja temperatura también se denomina aquí como baja cocción),  
10 también se desea que los revestimientos en polvo preparados a partir de composiciones de revestimiento en polvo de baja cocción tengan un conjunto de propiedades tales como, por ejemplo, eflorescencia limitada o ausencia de eflorescencia, buena lisura, suficiente resistencia al impacto inverso, preferiblemente también buen límite de desgasificación, y también que dichos revestimientos en polvo sean económicamente atractivos.

Los revestimientos en polvo que resultan de las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles de baja  
15 cocción pueden sin embargo presentar propiedades físicas y/o mecánicas pobres, tales como, por ejemplo, mala lisura y/o mala resistencia al impacto inverso, debido a un curado inadecuado, y/o tienen una eflorescencia extensa y/o tienen un límite de desgasificación malo. Particularmente, el desarrollo de empañamiento de la superficie debido a la eflorescencia puede convertirse en un problema significativo. La eflorescencia se manifiesta habitualmente por sí misma como enturbiamiento de la superficie que se inspecciona habitualmente a simple vista y se evalúa  
20 cualitativamente. Se da a conocer el intervalo en el que se produce la deposición de material blanco o blanquecino y se manifiesta como empañamiento de la superficie. Esta inspección visual se puede llevar a cabo sobre revestimientos blancos o de color oscuro. Según Focus on Powder Coatings, vol. 2003 (6), junio 2003, p. 3-4, y la referencia a la publicación titulada "The Development of Non-blooming Polyester Resin and its Application to Low Temperature Cure Powder Coatings" de Navin Shah y Edward Nicholl de Rohm & Haas Powder Coatings,  
25 presentados en la International Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium mantenido en Nueva Orleans el 26-28 de febrero de 2003, la eflorescencia de un poliéster se ha atribuido a la presencia de un oligómero cíclico de 22 miembros formado por la condensación de dos moléculas de ácido tereftálico y dos moléculas de neopentilglicol. Este oligómero cíclico de 22 miembros posee una temperatura de fusión cristalina de alrededor de 275-280°C, y normalmente no se volatiliza a bajas temperaturas de curado, por ejemplo temperaturas de curado que  
30 oscilan de 120°C a 160°C.

Por lo tanto, es el objeto de la invención proporcionar composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles estables durante el almacenamiento, de baja cocción, que comprenden un poliéster y un agente de reticulación que  
35 tienen grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales del poliéster, dichas composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles, al curarlas, proporcionan revestimientos en polvo, teniendo dichos revestimientos en polvo una eflorescencia limitada o preferiblemente ninguna eflorescencia, buena lisura, suficiente resistencia al impacto inverso (RIR), y preferiblemente también buen límite de desgasificación.

Este objeto se logra mediante una composición de resina que comprende al menos:

- a. un compuesto de organofósforo; y
- 40 b. un poliéster funcional de ácido carboxílico amorfo ramificado, teniendo dicho poliéster una  $T_g$  de al menos 40°C según se mide mediante calorimetría de barrido diferencial a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., comprendiendo dicho poliéster al menos:
  - bi) 1 a 45% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
  - bii) un diol alifático de  $C_3$  a  $C_5$  AD1 que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
  - biii) un diol alifático o cicloalifático de  $C_6$  a  $C_{50}$  AD2;
  - 45 biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;
  - bv) 1 a 55% en moles de ácido tereftálico;

en la que el % en moles se basa en el poliéster.

Además, la invención proporciona adicionalmente una composición de resina según la reivindicación 1. La presente  
50 invención es: i) como se describe en las reivindicaciones, y ii) como se describe en la descripción hasta el grado en el que la descripción apoya, se refiere a y se ajusta a la materia protegida por las reivindicaciones.

Las composiciones de resina de la invención cuando se usan en composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles, estas últimas son estables durante el almacenamiento y se pueden curar a temperaturas tan bajas como 170°C, preferiblemente 160°C, más preferiblemente 150°C, incluso más preferiblemente 140°C durante como máximo 30 minutos, preferiblemente como máximo 15 minutos, para dar revestimientos en polvo que tienen

una eflorescencia limitada o preferiblemente ninguna eflorescencia, una buena lisura, suficiente resistencia al impacto inverso (RIR), y preferiblemente también buen límite de desgasificación (según se mide de acuerdo con ASTM D 714 y la descripción aquí) y buen brillo especular 20°/60° (según se mide a 20° o 60° según ASTM D523).

5 Ventajas adicionales de las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles que comprenden las composiciones de resina de la invención pueden ser que las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles tengan una eficacia de coste mejorada y/o una estabilidad mejorada durante el almacenamiento [igual o mayor que 6, en una escala de 1 (estabilidad durante el almacenamiento muy mala) hasta 10 (estabilidad durante el almacenamiento excelente)] según se mide usando DIN 55990-7 a 40°C después de 28 días. Además, tales composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles ofrecen a los fabricantes de artículos revestidos metálicos la posibilidad de aumentar la productividad y el rendimiento de sus líneas de revestimiento, estableciendo así directamente una solución más eficaz desde el punto de vista del coste y comercialmente atractiva.

10 Excepto que el contexto lo indique claramente de otro modo, como se usa aquí, las formas en plural de los términos aquí (por ejemplo composición, componente, resina, polímero) se han de interpretar que incluyen la forma singular, y viceversa.

15 Para todos los extremos superiores e inferiores de cualesquiera parámetros dados aquí, el valor del extremo se incluye en cada intervalo para cada parámetro. Todas las combinaciones de valores mínimos y máximos de los parámetros descritos aquí se pueden usar para definir los intervalos de parámetros para diversas realizaciones y preferencias de la invención.

20 En el contexto de la presente invención, excepto que se señale lo contrario, la descripción de valores alternativos para el límite superior o inferior del intervalo permitido de un parámetro, acoplado con una indicación de que uno de dichos valores es mucho más preferido que el otro, se ha de interpretar como una declaración implícita de que cada valor intermedio de dicho parámetro, que se encuentra entre el más preferido y el menos preferido de dichas alternativas, es propiamente preferido a dicho valor menos preferido y también a cada valor que se encuentra entre dicho valor menos preferido y dicho valor intermedio.

25 Los términos “eficaz”, “aceptable”, “activo” y/o “adecuado” (por ejemplo con referencia a cualquier procedimiento, uso, método, aplicación, preparación, producto, material, formulación, compuesto, composición, monómero, oligómero, precursor polimérico, y/o polímeros de la presente invención y/o descritos aquí según sea apropiado) se entenderá que se refieren a aquellos rasgos de la invención que, si se usan de la manera correcta, proporcionan las propiedades requeridas a aquello a lo que se añaden y/o incorporan para ser de utilidad como se describe aquí. Tal utilidad puede ser directa, por ejemplo cuando un material tiene las propiedades requeridas para los usos mencionados anteriormente, y/o indirecta, por ejemplo cuando un material tiene uso como un intermedio sintético y/o herramienta de diagnóstico a la hora de preparar otros materiales de utilidad directa. Como se usa aquí, estos términos también indican que un grupo funcional es compatible con la producción de productos finales eficaces, aceptables, activos y/o adecuados.

35 La expresión “que comprende”, como se usa aquí, significa que la lista que sigue inmediatamente no es exhaustiva, y puede incluir o no cualesquiera otros apartados adecuados adicionales, por ejemplo uno o más rasgos, componentes, ingredientes y/o sustituyentes adicionales, según sea apropiado. “Que comprende sustancialmente”, como se usa aquí, significa que un componente o lista de componentes está presente en un material dado en una cantidad mayor o igual a alrededor de 90% p/p, preferiblemente mayor o igual a 95% p/p, más preferiblemente mayor o igual a 98% p/p de la cantidad total del material dado. La expresión “que consiste en”, como se usa aquí, significa que la lista que sigue es exhaustiva y no incluye apartados adicionales.

40 Por “composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles” se quiere decir aquí una mezcla de componentes y composiciones que tienen la capacidad para formar una red reticulada y reversible (la denominada “forma curada”) al curarlos, preferiblemente al curarlos por calor. En la composición termoendurecible de la presente invención, la reticulación transcurrirá vía la formación de enlaces covalentes permanentes vía reacciones químicas que implican los grupos funcionales ácido carboxílico del poliéster de la invención y los grupos funcionales, como grupos oxiránicos o grupos β-hidroxiálquilamídicos, de un agente de reticulación que es reactivo con el poliéster. Como resultado de estas reacciones de reticulación, la forma curada de la composición termoendurecible se convierte en un material endurecido, esto es, un material que ya no puede fluir, no se puede fundir o disolver. Por conveniencia, excepto que el contexto lo indique claramente de otro modo, el término “material”, como se usa aquí, también puede significar una composición termoendurecible curada adecuada para uso como un material opcionalmente con otros componentes.

45 En el contexto de la presente invención, las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles que se clasifican con al menos 6 en una escala de 1 (estabilidad muy pobre durante el almacenamiento) hasta 10 (estabilidad excelente durante el almacenamiento)], según se mide usando DIN 55 990-7 a 40°C después de 28 días, se considera que tienen buena estabilidad durante el almacenamiento.

55 Por “composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles de baja cocción” se quiere decir aquí aquellas composiciones que al curarlas a una temperatura en el intervalo de 140°C hasta 160°C durante como máximo 30

min., preferiblemente al curarlas durante 10 min. a 160°C, proporcionan revestimientos en polvo que soportan 60 pulgadas/libras a un grosor de película de 75  $\mu\text{m}$  usando el método para medir RIR como se describe aquí.

En el contexto de la presente invención, con “un revestimiento en polvo que muestra eflorescencia limitada o no muestra eflorescencia” se quiere decir un revestimiento en polvo que presenta eflorescencia limitada o no presenta eflorescencia si se prepara a partir de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible curada a una temperatura mayor que 140°C, según se mide usando la evaluación como se describe aquí. Con “eflorescencia” se quiere decir el fenómeno de la formación de un polvo o costra blanca o blanquecina sobre la superficie de un revestimiento durante el curado. La eflorescencia se evaluó visualmente como se describe aquí. Para las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles de la invención, que comprenden las composiciones de resina de la invención, sus revestimientos en polvo correspondientes presentaron eflorescencia limitada o preferiblemente no presentaron eflorescencia a temperaturas de curado mayores que 140°C.

En la bibliografía, el término “lisura” también se denomina como “flujo”. La lisura de los revestimientos en polvo derivados con el curado completo de las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles correspondientes de la presente invención se determinó visualmente comparando la lisura del revestimiento con paneles de lisura de revestimiento en polvo PCI [ACT Test Panels Inc., APR22163 (A) Lote: 50708816] a un grosor de revestimiento de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ . La puntuación de la lisura es de PCI 1 a PCI 10, representando PCI 1 el revestimiento más rugoso, y representando PCI 10 el revestimiento más liso. Para las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles de la invención, son deseables sus revestimientos en polvo correspondientes que presentan una lisura igual o mayor que PCI 2. Como se presenta aquí, la buena lisura de un revestimiento en polvo es una lisura de al menos PCI 2, preferiblemente de al menos PCI 3, más preferiblemente de al menos PCI 4, incluso más preferiblemente de al menos PCI 5.

La resistencia a impacto inverso (RIR) (pulgadas/lbs, 1 in/lbs = 0,055997 m/kg) de un revestimiento en polvo obtenido curando una composición de revestimiento en polvo termoendurecible a una cierta temperatura y tiempo se define como la capacidad de un revestimiento en polvo de 75  $\mu\text{m}$  de grosor, preparado a partir de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención, sobre paneles S-46 de 0,8 mm de grosor, para soportar el impacto de 160 in/lbs según se mide usando una bola de 5/8” (“pasa” según ASTM D 2794). La RIR se mide usando ASTM D2794 según el método como se describe aquí. Un “Pasa” en la fila para RIR indica que el revestimiento podría soportar el impacto (no mostró grietas o deslaminación) cuando la composición de revestimiento en polvo termoendurecible correspondiente se curó durante 10 minutos a 160°C. Un “Falla” indica que el revestimiento no soportó el impacto (mostró grietas o deslaminación) Con “suficiente resistencia a impacto inverso de un revestimiento en polvo” se quiere decir que los revestimientos en polvo soportan el ensayo de resistencia al impacto inverso (como se describe aquí) cuando se curan durante sólo 10 minutos a 160°C.

El límite de desgasificación de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la presente invención se midió según ASTM D 714 como se describe aquí. El límite de desgasificación de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible se mide sobre el revestimiento en polvo preparado a partir de ella, y se expresa en grosor de revestimiento ( $\mu\text{m}$ ). El límite de desgasificación se da como el grosor de capa ( $\mu\text{m}$ ) a partir del cual comienzan a ser visibles a simple vista ampollas, orificios y otros defectos de la superficie de revestimiento. Se prefieren valores más elevados para el límite de desgasificación que valores más bajos. En el contexto de la presente invención, buen límite de desgasificación es aquel al menos igual o mayor que 90  $\mu\text{m}$ .

Por “polvo”, o de forma equivalente “en polvo”, se quiere decir aquí una sustancia sólida reducida hasta un estado de partículas sueltas finas, en la que las partículas finas tienen un tamaño máximo de partículas de como máximo 100  $\mu\text{m}$  a 23°C y a presión atmosférica, por ejemplo un tamaño de partículas de como máximo 90  $\mu\text{m}$  a 23°C. Una partícula se define como un pequeño objeto que: a) tiene dimensiones como se describe aquí después, y b) se comporta como una unidad completa en términos de su transporte y propiedades. La distribución de tamaños de partículas (PSD) de un polvo es una lista de valores o una función matemática que define las cantidades relativas de partículas presentes, clasificadas según el tamaño. Las expresiones “tamaño de partículas” y “distribución de tamaños de partículas” se usarán de forma intercambiable en el contexto de la presente invención cuando se usan en relación con un polvo. El método usado para medir el tamaño de partículas del material granular según la presente invención es el análisis de tamiz. Según el mismo, el polvo se separa en tamices de diferentes tamaños. De este modo, la PSD se define en términos de intervalos de tamaños discretos: por ejemplo “% de un polvo de muestra tiene tamaño de partículas en el intervalo de 10 micrómetros a 20 micrómetros”, cuando se usan tamices de estos tamaños.

Por “pulverizar” se quiere decir aquí el proceso de convertir un material en un polvo.

Una “resina” se entiende aquí que tiene el mismo significado que el que tiene para una persona experta en la química de termoendurecimiento, principalmente como un polímero de bajo peso molecular que tiene grupos reactivos. La expresión bajo peso molecular significa un peso molecular que se encuentra entre unos pocos cientos de g/mol, por ejemplo 1000, a unos pocos miles de g/mol, por ejemplo 10.000. De forma ideal, el número de grupos reactivos por molécula es al menos dos.

Por “composición” se quiere decir aquí la combinación de distintas sustancias químicas para formar un todo. Se

entenderá que la suma total de cualesquiera cantidades expresadas aquí como porcentajes no puede (permitiendo errores de redondeo) superar 100%. Por ejemplo, la suma de todos los componentes que comprende la composición de la invención (o parte o partes de la misma) puede, cuando se expresa como un porcentaje en peso (u otro) de la composición (o la misma parte o partes de la misma) ascender a 100%, permitiendo errores de redondeo. Sin embargo, cuando una lista de componentes no es exhaustiva, la suma del porcentaje para cada uno de tales componentes puede ser menor que 100% para permitir cierto porcentaje de cantidad o cantidades adicionales de cualquier componente o componentes adicionales que puede no estar descrito explícitamente aquí.

Por “composición de resina” se quiere decir aquí la combinación de una resina como se define aquí y de al menos otra sustancia química distinta.

Por resina o poliéster o composición “seca” se quiere decir aquí que la resina o poliéster o composición no contiene nada de agua o humedad añadida deliberadamente, pero cualquiera de ellos puede contener humedad absorbida de la atmósfera en una cantidad de hasta 30, preferiblemente de hasta 20% p/p basado en el peso de la resina o poliéster o composición, respectivamente.

Por “temperatura ambiente” se quiere decir aquí una temperatura de 23°C.

Por “curado” se quiere decir aquí el proceso de “endurecerse”, esto es, un material ya no puede fluir, no se puede fundir o no se puede disolver. Aquí, el término “curado” se usa de forma intercambiable con el término “curar”. Preferiblemente, el curado de la composición termoendurecible de la presente invención tiene lugar usando calor, y en ese caso el curado se puede denominar “curado por calor” (por claridad, el término calor no incluye curado inducido por UV o por haz de electrones). Opcionalmente, se puede usar una combinación de calor y presión para curar las composiciones termoendurecibles de la presente invención. En el contexto de la presente invención, la expresión “curar por calor” no excluye la aplicación de presión junto con calor a fin de curar las composiciones termoendurecibles de la presente invención.

Por “artículo” se quiere decir aquí un objeto o pieza o elemento individual de una clase diseñada para servir a un fin o realizar una función especial, y puede tener entidad propia. Por ejemplo, un artículo puede ser un sustrato. Los sustratos ejemplares incluyen, pero no se limitan a, sustratos no sensibles al calor, tales como vidrio, material cerámico, tablero de cemento de fibra, o metal, por ejemplo aluminio, cobre, acero, o sustratos sensibles al calor, tales como madera, por ejemplo tablero de fibras de baja densidad, tablero de fibras de densidad media y tablero de fibras de alta densidad, material plástico, etc., o sus combinaciones.

En el contexto de la presente invención, por poliéster funcionalizado con ácido carboxílico se quiere decir un poliéster que predominantemente tiene grupos funcionales ácido carboxílico. Un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de áidez que es mayor que su índice de hidroxilo. Generalmente, un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de áidez entre 14 y 120 mg de KOH/g de poliéster, mientras que el índice de hidroxilo del poliéster es menor que 13 mg de KOH/g de poliéster. Por claridad, el OHV de un poliéster funcionalizado con hidroxilo es mayor que su AV. El índice de áidez (AV) y el índice de hidroxilo (OHV) de un poliéster se pueden medir valorimétricamente según ISO 2114-2000 e ISO 4629-1978, respectivamente. Un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico se puede preparar seleccionando las condiciones de síntesis y la relación de alcoholes y ácidos carboxílicos o anhídridos, de tal manera que haya un exceso de ácido carboxílico o anhídrido con respecto al alcohol para formar un poliéster que tiene grupos terminales ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico.

Por “grupos funcionales” se quiere decir aquí un grupo de átomos enlazado covalentemente en una molécula, tal como por ejemplo el grupo carboxilo en un ácido carboxílico o el grupo hidroxilo en un alcohol o el grupo oxirano en una resina epoxi, que determina el comportamiento químico de dicho compuesto, y es responsable de las reacciones químicas características de esas moléculas. En el caso de un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico, los grupos funcionales del poliéster son aquellos grupos de átomos enlazados covalentemente en el poliéster que se comportan como una unidad en reacciones químicas, y dichos grupos son capaces de reaccionar con los grupos funcionales del agente de reticulación, por ejemplo con los grupos oxiránicos de un agente de reticulación de tipo resina epoxi. Típicamente en el caso de un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico, los grupos funcionales ácido carboxílico son grupos terminales (= grupos de los extremos) que están situados en el extremo o extremos de la estructura macromolecular del poliéster (incluyendo grupos terminales en cadenas laterales, cadenas laterales las cuales forman parte de la cadena macromolecular principal y más larga – cuando se comparan con cadenas laterales -) de cada molécula de poliéster.

En el contexto de la presente invención, el poliéster funcionalizado con ácido carboxílico amorfo ramificado de la composición de resina de la presente invención se denomina como “el poliéster”. Los grupos funcionales del poliéster son grupos terminales de ácido carboxílico o de anhídrido de ácido carboxílico.

Con “ramificado” se quiere decir un poliéster que tiene una funcionalidad de al menos igual o mayor que 2,02, y como máximo de 10.

En la presente invención, curar se usa de forma intercambiable con los términos reticulación o curado, mientras que revestimiento en polvo es el objeto derivado de curar la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de

la presente invención. Por “curado” se quiere decir aquí el proceso de “endurecer” el material. Preferiblemente, el curado de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible tiene lugar solamente usando energía térmica. Por claridad, en el contexto de la invención, la expresión energía térmica no incluye curado inducido por UV o por haz de electrones. El curado con energía térmica se usa de forma intercambiable con la expresión curado por calor o curado térmico.

Por “polvo” se quiere decir aquí una colección de partículas sólidas en las que las partículas individuales tienen un tamaño máximo de partículas de como máximo 130  $\mu\text{m}$  a 23°C, por ejemplo un tamaño de partículas de como máximo 110  $\mu\text{m}$ , por ejemplo de como máximo 90  $\mu\text{m}$  a 23°C.

La expresión “revestimiento en polvo”, como se usa aquí, es la forma parcial o completamente curada (reticulada) de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención. En otras palabras, la composición en polvo deriva del curado parcial o total de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible.

La composición de resina

En el contexto de la presente invención, la composición de resina comprende al menos

a. un compuesto de organofósforo, y

b. un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico amorfo ramificado que tiene ciertos rasgos particulares.

Preferiblemente, la composición de resina de la invención es sólida a 23°C y a presión atmosférica (= 1 atm). Preferiblemente, la composición de resina es seca; incluso más preferiblemente, la composición de resina es seca y sólida a 23°C y a presión atmosférica (= 1 atm). Preferiblemente, la composición de resina es particularmente adecuada para uso en composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles. Más preferiblemente, la composición de resina es particularmente adecuada para uso en composiciones de revestimiento termoendurecibles.

El compuesto de organofósforo de la composición de resina

Por “compuesto de organofósforo” se quiere decir aquí un compuesto orgánico de peso molecular menor que 1500 que contiene un enlace directo fósforo-carbono, y dicho compuesto de organofósforo es químicamente distinto del poliéster. Preferiblemente, el compuesto de organofósforo tiene un peso molecular menor que 1200, incluso más preferiblemente menor que 1000, lo más preferible menor que 800, por ejemplo menor que 600.

Preferiblemente, el compuesto de organofósforo se selecciona del grupo de sales de fosfonio que tienen al menos un enlace de fósforo-carbono, y/u organofosfinas que tienen al menos un enlace de fósforo-carbono. Incluso más preferiblemente, el compuesto de organofósforo se selecciona del grupo de sales de fosfonio cuaternario y/u organofosfinas terciarias. Lo más preferible, el compuesto de organofósforo se selecciona del grupo de haluros de fosfonio cuaternario y/u organofosfinas terciarias. Especialmente, el compuesto de organofósforo es una sal de fosfonio cuaternario que comprende al menos un grupo fenilo enlazado covalentemente con fósforo; más especialmente, el compuesto de organofósforo es una sal de fosfonio cuaternario que comprende al menos dos grupos fenilo, cada uno de ellos está enlazado covalentemente al mismo fósforo; lo más especialmente, el compuesto de organofósforo es una sal de fosfonio cuaternario que comprende al menos tres grupos fenilo, cada uno de ellos está enlazado covalentemente al mismo fósforo, por ejemplo el compuesto de organofósforo es haluro de trifeniletilfosfonio, por ejemplo el compuesto de organofósforo es cloruro de trifeniletilfosfonio, por ejemplo el compuesto de organofósforo es bromuro de trifeniletilfosfonio.

El contraanión preferido en cualquiera de los grupos preferidos mencionados anteriormente de compuestos de organofósforo es un contraanión haluro. Especialmente, el contraanión preferido en una sal de fosfonio cuaternario es bromuro o cloruro.

Los ejemplos de sales de fosfonio cuaternario incluyen, pero no se limitan a, haluros de dodeciltrifenilfosfonio, haluros de deciltrifenilfosfonio, haluros de octildifenilfosfonio, haluros de trioctilfosfonio, bromuro de trifeniletilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio, yoduro de tetrametilfosfonio, y sus mezclas.

Las organofosfinas que tienen al menos un enlace de fósforo-carbono son derivados alquílicos y/o arílicos y/o fenílicos de fosfina. Las organofosfinas terciarias son compuestos de la fórmula  $R_3P$ , en la que R es por ejemplo un grupo alquilo, arilo, fenilo.

Los ejemplos de organofosfinas terciarias incluyen, pero no se limitan a, dodecildifenilfosfina, decildifenilfosfina, octildifenilfosfina, trioctilfosfina, trifenilfosfina y sus mezclas. Preferiblemente, la fosfina terciaria es trifenilfosfina y/o tritoluilfosfina.

La amina y/o la sal de amina de la composición de resina

La composición de resina puede comprender además una amina y/o una sal de amina que es químicamente distinta del compuesto de organofósforo y del poliéster. La amina de la composición de resina es preferiblemente una amina



terciaria, y la sal de amina de la composición de resina es preferiblemente una sal de amina cuaternaria. Preferiblemente, la composición de resina de la invención comprende además una amina terciaria, y/o una sal de amonio cuaternario.

5 Las aminas son compuestos orgánicos y derivados de amoníaco, en los que uno o más átomos de hidrógeno han sido sustituidos por un sustituyente orgánico tal como, por ejemplo, un grupo alquilo o arilo o fenilo.

10 Las aminas terciarias surgen cuando los tres átomos de hidrógeno son sustituidos por sustituyentes orgánicos, tales como por ejemplo un grupo alquilo o arilo o fenilo. Los ejemplos de aminas terciarias incluyen, pero no se limitan a, octildimetilamina, decildimetilamina, dodecildimetilamina, tetradecildimetilamina, hexadecildimetilamina (también conocida como palmitildimetilamina), octadecildimetilamina, didodecilmonometilamina, ditetradecilmonometilamina, dihexadecilmonometilamina, dialquilo de sebo-monometilamina, (alquilo de sebo hidrogenado)-dimetilamina, trioctilamina, tridecilamina, tridodecilamina, y sus mezclas. Preferiblemente, la amina terciaria es hexadecildimetilamina y/o dodecildimetilamina y/o tetradecildimetilamina; más preferiblemente, la amina terciaria es hexadecildimetilamina.

15 También es posible tener cuatro sustituyentes orgánicos en el nitrógeno. Estos compuestos no son aminas sino que se denominan sales de amonio cuaternario, tienen un centro de nitrógeno cargado, y tienen un anión. El contraanión preferido es un anión haluro, y el ion haluro preferido en una sal de amonio cuaternario es bromo o cloro.

20 Los ejemplos de sales de amonio cuaternario incluyen, pero no se limitan a, haluros de octiltrimetilamonio, haluros de deciltrimetilamonio, haluros de dodeciltrimetilamonio, haluros de tetradeciltrimetilamonio, haluros de hexadeciltrimetilamonio, haluros de octadeciltrimetilamonio, haluros de didodecildimetilamonio, haluros de ditetradeciltrimetilamonio, haluros de dihexadeciltrimetilamonio, haluros de (dialquilo de sebo)dimetilamonio, haluros de tetraetilamonio, haluros de tetradecilamonio, haluros de tetradodecilamonio y sus mezclas. Preferiblemente, la sal de amonio cuaternario es bromuro de hexadeciltrimetilamonio y/o bromuro de cetiltriethylamonio y/o bromuro de cetiltrimetilamonio.

25 La cantidad de compuesto de organofósforo y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente está en el intervalo de al menos 0,05 hasta como máximo 5% p/p, basado en el peso total de poliéster y compuesto de organofósforo, y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente. Preferiblemente, la cantidad de compuesto de organofósforo y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente está en el intervalo de al menos 0,06 a como máximo 4% p/p, basado en el peso total de poliéster y compuesto de organofósforo, y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente. Más preferiblemente, la cantidad de compuesto de organofósforo y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente está en el intervalo de al menos 0,08 hasta 3% p/p, basado en el peso total de poliéster y compuesto de organofósforo, y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente. Incluso más preferiblemente, la cantidad de compuesto de organofósforo y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente está en el intervalo de al menos 0,1 a como máximo 2% p/p, basado en el peso total de poliéster y compuesto de organofósforo, y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente.

40 La composición de resina puede comprender todas las mezclas posibles de un compuesto de organofósforo y/o una amina y/o una sal de amina, incluyendo todos los compuestos preferidos mencionados anteriormente de estos tipos de compuestos, tales como sales de fosfonio, organofosfinas terciarias, aminas terciarias y sales de amonio cuaternario, y en particular todas las mezclas posibles de los compuestos muy preferidos tales como el bromuro de trifeniletilfosfonio, trifenilfosfina, tritoluilsfosfina, hexadecildimetilamina, dodecildimetilamina, tetradecildimetilamina, bromuro de hexadeciltrimetilamonio, cetiltriethylamonio bromuro de, bromuro de cetiltrimetilamonio.

45 El compuesto de organofósforo y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente en la composición de resina se añade preferiblemente al poliéster en cualquier etapa durante la preparación del poliéster mientras este último está en un reactor químico mantenido a una temperatura de al menos 140°C y de como máximo 240°C, especialmente de como máximo 200°C. Más preferiblemente, el compuesto de organofósforo y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente en la composición de resina se añade al poliéster mientras que este último está en un reactor químico mantenido a una temperatura de al menos 140°C y de como máximo 240°C, especialmente de como máximo 200°C, y en un punto de tiempo en el que el poliéster ha alcanzado todos sus parámetros físicos buscados y deseados, tales como  $M_n$ , índice de acidez, índice de hidroxilo, funcionalidad y  $T_g$  según la invención. Esto ofrece un mayor control sobre el procedimiento para preparar la composición de resina. Una vez preparado y mientras está todavía en el reactor a temperaturas en el intervalo de 140 a 240°C, el poliéster está en un estado líquido.

55 Por "reactor" o "reactor químico" se quiere decir aquí una vasija diseñada para contener reacciones químicas. Los ejemplos típicos de un reactor químico son un tanque, una tubería o un reactor tubular. Por claridad, la vasija de reacción no es un sustrato.

El poliéster de la composición de resina

La composición de resina, además de un compuesto de organofósforo, comprende al menos un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico amorfo ramificado, denominado aquí como el "poliéster".

El poliéster se puede basar por ejemplo en una reacción de condensación entre monómeros funcionalizados con alcohol (constituyente poliólico del poliéster) y monómeros funcionalizados con ácido carboxílico (constituyente de poliácido del poliéster).

5 El poliéster se puede preparar según procedimientos de polimerización por condensación convencionales mediante esterificación o transesterificación, opcionalmente en presencia de catalizadores habituales de la esterificación, por ejemplo óxido de dibutilestaño o titanato de tetrabutilo. Las condiciones de preparación y la relación -COOH/-OH se pueden seleccionar para obtener poliésteres que tienen un índice de acidez y/o un índice de hidroxilo en el intervalo seleccionado de valores. Preferiblemente, el poliéster se prepara en bruto sin el uso de un disolvente. La reacción de polimerización por condensación se puede producir a una temperatura de 100 a 350°C, preferiblemente 290°C o menos, más preferiblemente de 150 a 270°C. Los tiempos de reacción pueden oscilar de 2 a 96 horas, preferiblemente menores que 72 horas, más preferiblemente menores que 60 horas. La reacción de polimerización por condensación se lleva a cabo preferiblemente en un reactor. La reacción de polimerización por condensación se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera de nitrógeno. Preferiblemente, las reacciones se llevan a cabo a presión reducida para eliminar el agua producida durante la reacción de polimerización por condensación. Un poliéster seco se puede aislar de cualquier manera conocida, incluyendo descarga directa a partir de un reactor, desde una temperatura tan alta como por ejemplo 140°C hasta la temperatura ambiente, por ejemplo 23°C, de cualquier manera conocida de secado por pulverización, liofilización, volatilización instantánea, o mediante desvolatilización durante la reacción de polimerización por condensación, o sus combinaciones.

20 El poliéster se puede obtener en dos etapas que comprenden mezclar y hacer reaccionar el constituyente de poliácido con exceso del constituyente polialcohólico, para formar un poliéster funcionalizado con hidroxilo al final de la primera etapa; después, el poliéster funcionalizado con hidroxilo se hace reaccionar adicionalmente con exceso de monómeros funcionalizados con carboxilo, para obtener el poliéster de la invención que es un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico amorfo ramificado.

El poliéster comprende al menos:

- 25 bi) 1 a 45% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;  
 bii) un diol alifático de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> AD1, que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;  
 biii) un diol alifático o cicloalifático de C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub> AD2;  
 biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;  
 bv) 1 a 55% en moles de ácido tereftálico;

30 en la que el % en moles se basa en el poliéster.

Por claridad, la cantidad total de monómeros a partir de los que se prepara el poliéster suman hasta 100% en moles. Preferiblemente, la suma de la cantidad del monómero al menos trifuncional, ácido tereftálico, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (habitualmente conocido como neopentilglicol o NPG) y el diol alifático diferente de neopentilglicol es al menos 80% en moles, preferiblemente más de 85% en moles, incluso más preferiblemente al menos 90% en moles, lo más preferible al menos 92% en moles, por ejemplo al menos 95% en moles, por ejemplo 97% en moles, por ejemplo 98% en moles, por ejemplo 100% en moles basado en el poliéster. Preferiblemente, el poliéster comprende al menos:

- 35 bi) 1 a 45% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;  
 bii) 2 a 21% en moles de un diol alifático de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> AD1, que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;  
 40 biii) 1 a 10% en moles de un diol alifático o cicloalifático de C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub> AD2;  
 biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;  
 bv) 10 a 55% en moles de ácido tereftálico;

en la que el % en moles se basa en el poliéster.

45 El poliéster de la invención tuvo un índice de acidez de 14 a 120 mg de KOH/g de poliéster. Preferiblemente, el poliéster tuvo un índice de acidez de al menos 14, más preferiblemente de al menos 18, incluso más preferiblemente de al menos 20, lo más preferible de al menos 25, por ejemplo de al menos 26, por ejemplo de al menos 28 mg de KOH/g de poliéster. Preferiblemente, el poliéster tiene un índice de acidez de como máximo 120, más preferiblemente de como máximo 90, incluso más preferiblemente de como máximo 80, lo más preferible de como máximo 75, por ejemplo de como máximo 72, por ejemplo de como máximo 69, por ejemplo de como máximo 65, por ejemplo de como máximo 60 mg de KOH/g de poliéster.

El poliéster de la invención tiene una funcionalidad de al menos 2,02, más preferiblemente de al menos 2,05, incluso

más preferiblemente de al menos 2,10, lo más preferible de al menos 2,15, por ejemplo de al menos 2,20. El poliéster de la invención tiene una funcionalidad de como máximo 10, preferiblemente una funcionalidad de como máximo 8, más preferiblemente una funcionalidad de como máximo 7, lo más preferible una funcionalidad de como máximo 6, por ejemplo una funcionalidad de como máximo 5, por ejemplo de como máximo 4,5, por ejemplo de como máximo 4,0, por ejemplo de como máximo 3,5, por ejemplo de como máximo 3,0, por ejemplo de como máximo 2,9, por ejemplo de como máximo 2,85, por ejemplo de como máximo 2,80, por ejemplo de como máximo 2,75, por ejemplo de como máximo 2,7, por ejemplo de como máximo 2,65.

En el contexto de la presente invención, con funcionalidad (f) del poliéster se quiere decir la cantidad media de grupos funcionales ácido carboxílico capaces de reaccionar con por ejemplo grupos oxirano o β-hidroxiálquilamida por molécula del poliéster. La funcionalidad f para el poliéster que tiene un cierto  $M_n$  (valor teórico) e índice de acidez (AV) se calcula según la siguiente ecuación:

$$f = (M_n \times AV) / 56110$$

El peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) se define como sigue:

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

en el que  $N_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$ .

El  $M_n$  se calcula (valor teórico) multiplicando la funcionalidad buscada (f) por 56110 y dividiendo el resultado de esto entre el índice de acidez buscado (AV) (mg de KOH/g del poliéster) según la siguiente ecuación:  $M_n = (56110 \times f) / AV$ .

El peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) (valor teórico) del poliéster puede estar por ejemplo en el intervalo de 1000 a 20000 g/mol. Preferiblemente, el  $M_n$  del poliéster es al menos 1200, más preferiblemente es al menos 1400, incluso más preferiblemente es al menos 1700, lo más preferible es al menos 2000, por ejemplo es al menos 2200, por ejemplo es al menos 2400, por ejemplo es al menos 2500. Preferiblemente, el  $M_n$  del poliéster es como máximo 10000, más preferiblemente es como máximo 9000, incluso más preferiblemente es como máximo 8000, lo más preferible es como máximo 7500, por ejemplo es como máximo 7000, por ejemplo es como máximo 6800, por ejemplo es como máximo 6500 g/mol.

El poliéster es sólido a 23°C y a presión atmosférica. Preferiblemente, el poliéster es seco. Incluso más preferiblemente, el poliéster es seco y sólido a 23°C y a presión atmosférica (= 1 atm). La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del poliéster es preferiblemente al menos 40, más preferiblemente al menos 42, incluso más preferiblemente al menos 45, lo más preferible al menos 48, por ejemplo al menos 50°C. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del poliéster es preferiblemente como máximo 100, más preferiblemente como máximo 90, incluso más preferiblemente como máximo 80, lo más preferible como máximo 75, por ejemplo como máximo 70°C, por ejemplo como máximo 68°C. Más preferiblemente, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del poliéster oscila de 40 a 70°C, debido a que este intervalo da como resultado una combinación óptima de estabilidad durante el almacenamiento y procesabilidad de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible.

El poliéster de la presente invención es amorfo. Por "amorfo" se quiere decir aquí que el poliéster tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), no tiene ninguna temperatura de fusión ( $T_m$ ) definida exactamente durante una medida de calorimetría de barrido diferencial (DSC) a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. a partir de la segunda curva de calentamiento como se explica aquí después, y su entalpía de fusión  $\Delta H_f$  oscila de 0 a 40 J/g según se mide vía DSC a una velocidad de barrido de 5°C/min. a partir de la segunda curva de calentamiento como se explica aquí después. Preferiblemente, la  $\Delta H_f$  del poliéster oscila de 0 a 30 J/g, más preferiblemente de 0 a 20 J/g, incluso más preferiblemente de 0 a 10 J/g, por ejemplo es 0 J/g. Típicamente, un poliéster amorfo o composición de resina amorfa se caracteriza por un grado elevado de transparencia (claridad).

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ) se determinan en el contexto de la presente invención usando calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un Mettler Toledo, TA DSC821, calentando una muestra de 10 mg desde 20°C hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de 40°C/minutos, manteniendo la muestra a 150°C durante 15 minutos y enfriando subsiguientemente la muestra hasta 0°C a una velocidad de enfriamiento de 40°C/min., manteniendo la muestra a 0°C durante 30 segundos y volviendo a calentar la muestra hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., y registrando el flujo de calor. La temperatura de fusión y la  $\Delta H_f$  del poliéster se registra a través del pico de fusión del termograma del segundo calentamiento. La temperatura de transición vítrea se determina a partir de la señal de transición de etapa en el termograma del segundo calentamiento como la temperatura a la que se produce la mitad de la altura de la transición de etapa.

El poliéster tiene preferiblemente una viscosidad a 160°C de como máximo 150, más preferiblemente de como máximo 125, lo más preferible de como máximo 100, por ejemplo de como máximo 80, por ejemplo de como máximo 75, por ejemplo de como máximo 70, por ejemplo de como máximo 65, por ejemplo de como máximo 60, por ejemplo de como máximo 55 Pa.s. Preferiblemente, el poliéster tiene una viscosidad a 160°C de al menos 5, más preferiblemente de al menos 8, incluso más preferiblemente de al menos 12, lo más preferible de al menos 15, por ejemplo de al menos 17 Pa.s. La viscosidad del poliéster se mide a 160°C usando un reómetro de cono y plato,

el Brookfield CAP 2000+, con husillo CAP-S-05 a 21 rpm (velocidad de cizallamiento  $70 \text{ s}^{-1}$ ). Una vez preparado y mientras está todavía en el reactor a temperaturas en el intervalo de 130 a  $240^\circ\text{C}$ , el poliéster está en un estado líquido. El poliéster se solidifica tan pronto como se lleva a una temperatura por debajo de su temperatura de transición vítrea, por ejemplo cuando el poliéster se descarga desde un reactor sobre una cinta de enfriamiento que se mantiene a temperatura ambiente o temperaturas más bajas.

Como es manifiesto para la persona experta, además del poliéster, también pueden estar presentes otras resinas en la composición de resina de la invención. Es ventajoso que la composición de resina de la invención, aparte del compuesto de organofósforo, comprenda sustancialmente sólo el poliéster de la invención, puesto que esto proporciona simplicidad técnica, es menos laborioso y económicamente más atractivo.

Preferiblemente, la cantidad del poliéster en la composición de resina es al menos 90% p/p, preferiblemente al menos 93% p/p, más preferiblemente al menos 95% p/p, incluso más preferiblemente al menos 97% p/p, en particular al menos 98% p/p, más particularmente al menos 99% p/p, y lo más preferible 100% p/p, basada en la cantidad total de resinas presentes en la composición de resina.

Con un monómero al menos trifuncional se quiere decir que el monómero tiene al menos tres grupos funcionales. Por ejemplo, el monómero al menos trifuncional se puede elegir del grupo de un ácido carboxílico al menos trifuncional, un alcohol al menos trifuncional, un ácido hidroxicarboxílico al menos trifuncional, y sus mezclas. Dependiendo de la naturaleza química de los grupos funcionales del monómero al menos trifuncional, dicho monómero trifuncional forma parte del constituyente polialcohólico del poliéster o del constituyente de poliácido del poliéster. Si por ejemplo el alcohol al menos trifuncional es un triol (alcohol trifuncional), entonces el triol forma parte del constituyente polialcohólico del poliéster. Si por ejemplo el monómero al menos trifuncional es un ácido carboxílico trifuncional, entonces el ácido carboxílico trifuncional forma parte del constituyente de poliácido del poliéster.

Un ácido carboxílico al menos trifuncional es un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales "ácido carboxílico". Un grupo anhídrido de ácido carboxílico debería contar como dos grupos "ácido carboxílico". La suma de los grupos ácido carboxílico debería ser al menos tres; por ejemplo, un monómero que tiene un grupo anhídrido y un grupo ácido carboxílico es, en el contexto de la presente invención, un ácido carboxílico trifuncional.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos al menos trifuncionales incluyen, pero no se limitan a, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, y ácido piromelítico. Preferiblemente, si se usa un ácido carboxílico o anhídrido al menos trifuncional en la preparación del poliéster, se usa ácido trimelítico o anhídrido trimelítico. Si el poliéster tiene un índice de acidez por encima de 45 mg de KOH/g de poliéster, se prefiere particularmente ácido trimelítico y/o anhídrido trimelítico.

Un ácido hidroxicarboxílico al menos trifuncional es un monómero que tiene grupos funcionales tanto ácido carboxílico (anhídrido) como alcohol. La suma de los grupos "ácido carboxílico" y alcohol debería ser al menos tres. También aquí, un grupo anhídrido de ácido carboxílico se cuenta como dos grupos "ácido carboxílico". Un ejemplo de un ácido hidroxicarboxílico al menos trifuncional es ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

Un alcohol al menos trifuncional es un monómero que tiene al menos tres grupos alcohólicos. Un alcohol al menos trifuncional se puede usar en la preparación del poliéster. Los ejemplos de alcoholes al menos trifuncionales incluyen glicerol, hexanotriol, trimetiletoleto, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol. Preferiblemente, si en la preparación del poliéster se usa un alcohol al menos trifuncional, se usa trimetilolpropano.

El monómero al menos trifuncional se escoge del grupo de un ácido carboxílico al menos trifuncional, un alcohol al menos trifuncional, un ácido hidroxicarboxílico al menos trifuncional, y sus mezclas. Preferiblemente, el monómero al menos trifuncional es un alcohol trifuncional o un ácido carboxílico trifuncional.

El monómero al menos trifuncional está en una cantidad que oscila de 0,05% en moles a 10% en moles, basada en el poliéster. Preferiblemente, el monómero al menos trifuncional está en una cantidad de al menos 0,05%, más preferiblemente de al menos 0,1% en moles, incluso más preferiblemente de al menos 0,2% en moles, lo más preferible de al menos 0,3% en moles, por ejemplo de al menos 0,4% en moles, por ejemplo de al menos 0,5% en moles, basada en el poliéster. Preferiblemente, el monómero al menos trifuncional está en una cantidad de como máximo 10% en moles, más preferiblemente de como máximo 8% en moles, incluso más preferiblemente de como máximo 7% en moles, lo más preferible de como máximo 6% en moles, por ejemplo de como máximo 5% en moles, por ejemplo de como máximo 4% en moles, por ejemplo de como máximo 3% en moles, por ejemplo de como máximo 2% en moles, basada en el poliéster. La cantidad y elección del monómero al menos trifuncional determina la funcionalidad del poliéster.

El ácido tereftálico forma parte del constituyente de poliácido del poliéster. La cantidad de ácido tereftálico es preferiblemente de 1% en moles a 55% en moles, basada en el poliéster. Por ejemplo, la cantidad de ácido tereftálico es preferiblemente al menos 10% en moles, más preferiblemente es al menos 15% en moles, incluso más preferiblemente es al menos 20% en moles, lo más preferible es al menos 22% en moles, por ejemplo es al menos 24% en moles, por ejemplo es al menos 26% en moles, por ejemplo es al menos 28% en moles, por ejemplo es al menos 30% en moles por ejemplo es al menos 32% en moles, basada en el poliéster. Por ejemplo, la cantidad de

ácido tereftálico es como máximo 55% en moles, es preferiblemente como máximo 53% en moles, más preferiblemente es como máximo 52% en moles, incluso más preferiblemente es como máximo 51% en moles, lo más preferible es como máximo 50% en moles, por ejemplo es como máximo 48% en moles, por ejemplo es como máximo 47% en moles, por ejemplo es como máximo 46% en moles, por ejemplo es como máximo 45%, en moles basada en el poliéster. La presencia de ácido tereftálico incrementará la resistencia al impacto inverso del revestimiento en polvo que resulta de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible que comprende el poliéster de la composición de resina de la invención, cuando se compara con un poliéster que no comprende ácido tereftálico.

Preferiblemente, el constituyente de poliácido del poliéster comprende ácido tereftálico y ácido adípico (AA). En este caso, preferiblemente, el poliéster comprende al menos:

- bi) 1 a 45% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
- bii) un diol alifático de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> AD1, que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
- biii) un diol alifático o cicloalifático de C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub> AD2;
- biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;
- bv) 1 a 55% en moles de ácido tereftálico;
- bvi) 0 a 15% en moles de ácido adípico;

en el que el % en moles se basa en el poliéster.

La cantidad de ácido adípico es preferiblemente de 0 a 15% en moles, basada en el poliéster. Por ejemplo, la cantidad de ácido adípico es preferiblemente al menos 1% en moles, más preferiblemente es al menos 1,5% en moles, incluso más preferiblemente es al menos 2% en moles, lo más preferible es al menos 2,5% en moles, por ejemplo es al menos 3% en moles, basada en el poliéster. Por ejemplo, la cantidad de ácido adípico es como máximo 15% en moles, es preferiblemente como máximo 12% en moles, más preferiblemente es como máximo 10% en moles, incluso más preferiblemente es como máximo 8% en moles, lo más preferible es como máximo 7% en moles, por ejemplo es como máximo 6,5% en moles basada en el poliéster.

Más preferiblemente, el constituyente del poliácido del poliéster comprende ácido tereftálico, ácido adípico (AA) y ácido isoftálico (IPA). En este caso, preferiblemente, el poliéster comprende al menos:

- bi) 1 a 45% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
- bii) un diol alifático de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> AD1, que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
- biii) un diol alifático o cicloalifático de C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub> AD2;
- biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;
- bv) 1 a 55% en moles de ácido tereftálico;
- bvii) 0 a 15% en moles de ácido adípico;
- bviii) 0 a 45% en moles de ácido isoftálico;

en el que el % en moles se basa en el poliéster.

La cantidad de ácido isoftálico es preferiblemente de 0 a 45% en moles, basada en el poliéster. Por ejemplo, la cantidad de ácido isoftálico es preferiblemente al menos 1% en moles, más preferiblemente es al menos 2% en moles, incluso más preferiblemente es al menos 2,2% en moles, lo más preferible es al menos 2,5% en moles, basada en el poliéster. Por ejemplo, la cantidad de ácido isoftálico es preferiblemente como máximo 45% en moles, es más preferiblemente como máximo 40% en moles, incluso más preferiblemente es como máximo 35% en moles, lo más preferible es como máximo 30% en moles, por ejemplo es como máximo 25% en moles, por ejemplo es como máximo 20% en moles, por ejemplo es como máximo 15% en moles, basada en el poliéster.

El constituyente de poliácido del poliéster también puede comprender otro monómero funcionalizado con ácido carboxílico diferente de ácido tereftálico, o ácido isoftálico o ácido adípico, tal como, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos que tienen preferiblemente de 3 a 40 átomos de carbono, más preferiblemente ácidos dicarboxílicos seleccionados de ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen preferiblemente 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen preferiblemente 4 a 12 átomos de carbono, y/o ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser ramificados, no lineales o lineales. Los ejemplos de monómeros funcionalizados con ácido carboxílico, adecuados para uso en el poliéster, incluyen, por ejemplo, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-oxibisbenzoico, ácido tetrahidroftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido hexahidrotereftálico (ácido ciclohexanodicarboxílico), ácido ftálico, ácido

azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido succínico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido fenilendi(oxiacético), ácido glutárico y ácido fumárico, y sus mezclas. Estos monómeros funcionalizados con ácido carboxílico se pueden usar como tales, o, en tanto que estén disponibles, como sus anhídridos, cloruros de ácido o ésteres de alquilo inferior. Preferiblemente, los monómeros funcionalizados, diferentes de ácido tereftálico, o ácido isoftálico o ácido adípico, son ácidos carboxílicos.

Preferiblemente, el constituyente de poliácido del poliéster comprende ácido tereftálico y/o ácido adípico y/o ácido isoftálico y/o sus combinaciones.

También se pueden usar ácidos aromáticos monocarboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido *tert*-butilbenzoico o ácido hexahidrobencico, en la preparación del poliéster.

La cantidad de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol, NPG) usada para la preparación del poliéster oscila generalmente de 1% en moles a 45% en moles, basada en el poliéster. Preferiblemente, la cantidad de NPG es al menos 5% en moles, más preferiblemente es al menos 8% en moles, incluso más preferiblemente es al menos 10% en moles, lo más preferible es al menos 15% en moles, por ejemplo es al menos 16% en moles, por ejemplo es al menos 18% en moles, basada en el poliéster. Preferiblemente, la cantidad de NPG es como máximo 45% en moles, más preferiblemente como máximo 43% en moles incluso más preferiblemente como máximo 40% en moles, lo más preferible como máximo 38% en moles, por ejemplo como máximo 35% en moles, basada en el poliéster.

AD1 es un diol de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> alifático que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol). Por claridad, AD1 no es neopentilglicol. Por claridad, por "C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub>" se quiere decir aquí "tres átomos de carbono a cinco átomos de carbono". Por claridad, AD1 también puede tener al menos un enlace de éter (-C-O-C-) en su estructura química. Preferiblemente, AD1 es un diol alifático saturado. Más preferiblemente, AD1 es un diol alifático saturado que tiene sólo enlaces de hidrógeno-carbono, enlaces sencillos de carbono-carbono, enlaces sencillos de carbono-oxígeno-carbono, y dos grupos hidroxilo, cada uno de ellos unido a un átomo de carbono. Incluso más preferiblemente, AD1 es un diol alifático saturado que tiene sólo enlaces de hidrógeno-carbono, enlaces sencillos de carbono-carbono, y dos grupos hidroxilo, cada uno de ellos unido a un átomo de carbono. La cantidad de AD1 oscila preferiblemente de 2 de 21% en moles, basada en el poliéster. Preferiblemente la cantidad de AD1 es al menos 2% en moles, más preferiblemente al menos 3% en moles incluso más preferiblemente al menos 4% en moles, lo más preferible al menos 4,5% en moles, por ejemplo al menos 5% en moles basada en el poliéster. Preferiblemente la cantidad de AD1 es como máximo 20% en moles, más preferiblemente como máximo 19% en moles, incluso más preferiblemente como máximo 18% en moles, lo más preferible como máximo 17% en moles, por ejemplo como máximo 16% en moles, por ejemplo como máximo 15% en moles basada en el poliéster.

Los ejemplos de dioles de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> alifáticos AD1 incluyen, pero no se limitan a, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-butanodiol. Preferiblemente, AD1 es 1,2-propanodiol.

Una de las ventajas de usar un diol de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> alifático AD1 puede ser que contribuya a mejorar la estabilidad durante el almacenamiento de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible.

AD2 es un diol de C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub> alifático o cicloalifático. Por claridad, por "C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub>" se quiere decir aquí "seis átomos de carbono a cincuenta átomos de carbono". Preferiblemente, AD2 es un diol alifático o cicloalifático de al menos C<sub>6</sub>; más preferiblemente, AD2 es un diol alifático o cicloalifático de como máximo C<sub>40</sub>; incluso más preferiblemente, AD2 es un diol alifático o cicloalifático de como máximo C<sub>30</sub>; lo más preferible, AD2 es un diol alifático o cicloalifático de como máximo C<sub>25</sub>; especialmente, AD2 es un diol alifático o cicloalifático de como máximo C<sub>22</sub>; más especialmente, AD2 es un diol alifático o cicloalifático de como máximo C<sub>20</sub>; incluso más especialmente, AD2 es un diol alifático o cicloalifático de como máximo C<sub>18</sub>; lo más especialmente, AD2 es un diol alifático o cicloalifático al menos C<sub>16</sub>, por ejemplo AD2 es un diol alifático o cicloalifático de como máximo C<sub>14</sub>, por ejemplo AD2 es un diol alifático o cicloalifático de como máximo C<sub>12</sub>, por ejemplo AD2 es un diol alifático o cicloalifático de como máximo C<sub>10</sub>. Por claridad, AD2 también puede englobar al menos un enlace de éter (-C-O-C-) en su estructura química. Preferiblemente, AD2 es un diol alifático saturado o cicloalifático saturado. Más preferiblemente, AD2 es un diol alifático saturado o cicloalifático saturado. Incluso más preferiblemente, AD2 es un diol alifático saturado o cicloalifático saturado que tiene sólo enlaces de hidrógeno-carbono, enlaces sencillos de carbono-carbono, enlaces sencillos de carbono-oxígeno-carbono, y dos grupos hidroxilo, cada uno de ellos unido a un átomo de carbono. Lo más preferible, AD2 es un diol alifático saturado o cicloalifático saturado que tiene sólo enlaces de hidrógeno-carbono, enlaces sencillos de carbono-carbono, y dos grupos hidroxilo, cada uno de ellos unido a un átomo de carbono.

La cantidad de AD2 oscila preferiblemente de 1 a 10% en moles, basada en el poliéster. Preferiblemente la cantidad de AD2 es al menos 1% en moles, más preferiblemente al menos 1,5% en moles incluso más preferiblemente al menos 2% en moles, lo más preferible al menos 2,5% en moles, por ejemplo al menos 3% en moles, basada en el poliéster. Preferiblemente, la cantidad de AD2 es como máximo 10% en moles, más preferiblemente como máximo 9,5% en moles, incluso más preferiblemente como máximo 9% en moles, lo más preferible como máximo 8,5% en moles, por ejemplo como máximo 8% en moles, por ejemplo como máximo 7,5% en moles, por ejemplo como máximo 7% en moles, basada en el poliéster. Los ejemplos de dioles de C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub> alifáticos AD2 incluyen, pero no se

limitan a 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanol, dipropilenglicol, 2,2-bis-(4-hidroxi-ciclohexil)-propano (bisfenol-A hidrogenado), 1,4-dimetilciclohexano, éster hidroxipiválico de neopentilglicol, 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]propano, 2-etil, 2-butil propanodiol-1,3 (=butiletilpropanodiol), 2-etil, 2-metil propanodiol-1,3 (=etilmetilpropanodiol). Preferiblemente AD2 es 1,6-hexanodiol.

- 5 Una de las ventajas de usar un diol de C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub> alifático o cicloalifático AD2, y en particular un diol de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, puede ser que contribuya a mejorar la lisura y/o la resistencia al impacto inverso de un revestimiento en polvo.

Preferiblemente, el poliéster comprende 3 a 21% en moles de AD1 y 2 a 10% en moles de AD2, basado en el poliéster.

- 10 Preferiblemente, la relación molar AD1 a AD2 (= moles de AD1/moles de AD2) en el poliéster es al menos igual o mayor que 1, y es como máximo igual a 10.

Preferiblemente, AD1 es 1,2-propanodiol, y AD2 es 1,6-hexanodiol.

Preferiblemente, la composición de resina de la invención comprende al menos:

- 15 a. un compuesto de organofósforo; y
- b. un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico amorfo ramificado, teniendo dicho poliéster una T<sub>g</sub> de al menos 40°C según se mide mediante calorimetría de barrido diferencial a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., comprendiendo dicho poliéster al menos:
- bi) 1 a 45% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
- bii) 2 a 21% en moles de un diol alifático de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> AD1, que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
- biii) 1 a 10% en moles de un diol alifático o cicloalifático de C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub> AD2;
- 20 biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;
- bv) 10 a 55% en moles de ácido tereftálico;

en la que el % en moles se basa en el poliéster.

Preferiblemente, la composición de resina de la invención comprende al menos:

- 25 a. un compuesto de organofósforo; y
- b. un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico amorfo ramificado, teniendo dicho poliéster una T<sub>g</sub> de al menos 40°C según se mide mediante calorimetría de barrido diferencial a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., comprendiendo dicho poliéster al menos:
- bi) 10 a 45% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
- bii) un diol alifático de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> AD1, que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
- 30 biii) un diol alifático o cicloalifático de C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub> AD2;
- biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;
- bv) 10 a 55% en moles de ácido tereftálico;

en la que el % en moles se basa en el poliéster.

Preferiblemente, la composición de resina de la invención comprende al menos:

- 35 a. un compuesto de organofósforo; y
- b. un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico amorfo ramificado, teniendo dicho poliéster una T<sub>g</sub> de al menos 40°C según se mide mediante calorimetría de barrido diferencial a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., comprendiendo dicho poliéster al menos:
- bi) 18 a 35% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
- 40 bii) un diol alifático de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> AD1, que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
- biii) un diol alifático o cicloalifático de C<sub>6</sub> a C<sub>50</sub> AD2;
- biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;

bv) 10 a 55% en moles de ácido tereftálico;

en la que el % en moles se basa en el poliéster.

Preferiblemente, la composición de resina de la invención comprende al menos:

a. un compuesto de organofósforo; y

5 b. un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico amorfo ramificado, teniendo dicho poliéster una  $T_g$  de al menos 40°C según se mide mediante calorimetría de barrido diferencial a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., comprendiendo dicho poliéster al menos:

bi) 18 a 35% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;

bii) 3 a 21% en moles de un diol alifático de  $C_3$  a  $C_5$  AD1, que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;

10 biii) 2 a 10% en moles de un diol alifático o cicloalifático de  $C_6$  a  $C_{50}$  AD2;

biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;

bv) 10 a 55% en moles de ácido tereftálico;

en la que el % en moles se basa en el poliéster.

Preferiblemente, la composición de resina de la invención comprende al menos:

15 a. un compuesto de organofósforo; y

b. un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico amorfo ramificado, teniendo dicho poliéster una  $T_g$  de al menos 40°C según se mide mediante calorimetría de barrido diferencial a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., comprendiendo dicho poliéster al menos:

bi) 18 a 35% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;

20 bii) 3 a 21% en moles de un diol alifático de  $C_3$  a  $C_5$  AD1, que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;

biii) 2 a 10% en moles de un diol alifático o cicloalifático de  $C_6$  a  $C_{50}$  AD2;

biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;

bv) 10 a 55% en moles de ácido tereftálico;

25 la relación molar de AD1 a AD2 (= moles de AD1/moles de AD2) en el poliéster es al menos igual o mayor que 1 y como máximo igual a 10, en la que el % en moles se basa en el poliéster.

Preferiblemente, la composición de resina de la invención, que es sólida a 23°C y a presión atmosférica, comprende al menos:

a. un compuesto de organofósforo; y

30 b. un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico amorfo ramificado, teniendo dicho poliéster un  $M_n$  teórico de al menos 1500 g/mol y de como máximo 8000 g/mol, un índice de acidez de al menos 25 y de como máximo 90 mg de KOH/g de poliéster, un índice de hidroxilo de como máximo 8 mg de KOH/g de poliéster, una funcionalidad de al menos 2,1 y de como máximo 4, una  $T_g$  de al menos 40°C y de como máximo 90°C según se mide mediante calorimetría de barrido diferencial a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., comprendiendo dicho poliéster al menos:

35 bi) 18 a 35% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;

bii) 3 a 21% de un diol alifático de  $C_3$  a  $C_5$  AD1, que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;

biii) 2 a 10% de un diol alifático o cicloalifático de  $C_6$  a  $C_{50}$  AD2;

biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;

bv) 10 a 55% en moles de ácido tereftálico;

40 en la que el % en moles se basa en el poliéster.

Preferiblemente, la composición de resina de la invención comprende al menos:



a. un compuesto de organofósforo; y

b. un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico amorfo ramificado, teniendo dicho poliéster una  $T_g$  de al menos 40°C según se mide mediante calorimetría de barrido diferencial a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., comprendiendo dicho poliéster al menos:

- 5                    bi) 18 a 35% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;
- bii) 3 a 21% en moles de 1,2-propanodiol;
- biii) 2 a 10% en moles de 1,6-hexanodiol;
- biv) 0,1 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;
- bv) 10 a 55% en moles de ácido tereftálico;

10                  la relación molar de 1,2-propanodiol a 1,6-hexanodiol (= moles de 1,2-propanodiol/moles de 1,6-hexanodiol) en el poliéster es al menos igual o mayor que 1 y como máximo igual a 10, en la que el % en moles se basa en el poliéster.

Otro diol adecuado que se puede usar para preparar el poliéster es por ejemplo etilenglicol.

15                  Se puede combinar cualquier rasgo o combinación preferida de rasgos o combinación preferida de intervalos descritos en la presente invención y respecto al compuesto de organofósforo, la amina, la sal de amina y el poliéster de la composición de resina de la invención.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de resina según la invención, dicha composición de resina es sólida a 23°C y a presión atmosférica, que comprende al menos las etapas de:

- 20                  a. preparar un poliéster según la invención en un reactor químico;
- b. añadir al menos un compuesto de organofósforo como se define aquí en cualquier etapa durante la preparación del poliéster a una temperatura entre 140 y 240°C y mientras el poliéster está todavía en el reactor químico, para obtener una mezcla del compuesto de organofósforo y el poliéster ya preparado;
- c. solidificar la mezcla obtenida en la etapa b) para obtener una composición de resina según la invención.

25                  En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de resina según la invención, dicha composición de resina es sólida a 23°C y a presión atmosférica, que comprende al menos las etapas de:

- a. preparar un poliéster según la invención en un reactor químico;
- 30                  b. añadir al menos un compuesto de organofósforo y cualquier amina y/o sal de amina como se define aquí en cualquier etapa durante la preparación del poliéster a una temperatura entre 140 y 240°C y mientras el poliéster está todavía en el reactor químico, para obtener una mezcla del compuesto de organofósforo y cualquier amina y/o sal de amina y el poliéster ya preparado;
- c. solidificar la mezcla obtenida en la etapa b) para obtener una composición de resina según la invención.

35                  En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de resina según la invención, dicha composición de resina es sólida a 23°C y a presión atmosférica, que comprende al menos las etapas de:

- a. preparar un poliéster según la invención en un reactor químico;
- 40                  b. añadir al menos un compuesto de organofósforo como se define aquí al poliéster ya preparado a una temperatura entre 140 y 240°C y mientras el poliéster está todavía en el reactor químico, para obtener una mezcla del compuesto de organofósforo y el poliéster ya preparado;
- c. solidificar la mezcla obtenida en la etapa b) para obtener una composición de resina según la invención.

En otra realización, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de resina según la invención, dicha composición de resina es sólida a 23°C y a presión atmosférica, que comprende al menos las etapas de:

- 45                  a. preparar un poliéster según la invención en un reactor químico;
- b. añadir al menos un compuesto de organofósforo y cualquier amina y/o sal de amina como se define aquí al

poliéster ya preparado a una temperatura entre 140 y 240°C y mientras el poliéster está todavía en el reactor químico, para obtener una mezcla del compuesto de organofósforo y cualquier amina y/o sal de amina y el poliéster ya preparado;

c. solidificar la mezcla obtenida en la etapa b) para obtener una composición de resina según la invención.

5 La composición de revestimiento en polvo termoendurecible

La composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención comprende la composición de resina de la invención y al menos un agente de reticulación que tiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos ácido carboxílico del poliéster.

10 La composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención comprende el poliéster en una cantidad de 50 a 98% p/p, basada en el peso total del poliéster y del agente de reticulación, y un agente de reticulación que tiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos ácido carboxílico del poliéster, en una cantidad de 2 a 50% p/p, basada en el peso total del poliéster y del agente de reticulación.

15 El agente de reticulación en la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la presente invención puede ser un compuesto que tiene al menos dos grupos  $\beta$ -hidroxialquilamida (BHA), o un compuesto que tiene al menos dos anillos oxiránicos. En el contexto de la invención, los compuestos que tienen al menos dos anillos oxiránicos se denominarán como "compuestos epoxi", y los compuestos que tienen al menos dos grupos  $\beta$ -hidroxialquilamida (BHA) se denominarán como "compuestos de BHA". Preferiblemente, el agente de reticulación en la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención es un compuesto epoxi.

20 Los ejemplos adecuados de compuestos de BHA comercialmente disponibles son, por ejemplo, N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxiethyl)-adipamida (Primid® XL-552) y N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxipropil)-adipamida (Primid® QM 1260) disponibles de EMS Chemie AG.

25 Si el agente de reticulación es un compuesto de BHA, la cantidad del poliéster en la composición de revestimiento en polvo termoendurecible oscila preferiblemente de 85 a 98% p/p, más preferiblemente oscila de 90 a 98% p/p, incluso más preferiblemente oscila de 93 a 97% p/p, basada en la cantidad total del poliéster y del agente de reticulación.

Preferiblemente, el agente de reticulación en la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención es un compuesto epoxi. Más preferiblemente, el agente de reticulación en la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención es solamente un compuesto epoxi.

30 Los ejemplos de compuestos epoxi (también conocidos como resinas epoxi o agentes de reticulación epoxi) incluyen resinas de bisfenol A, resinas epoxi de bisfenol F, ésteres de glicidilo, isocianuratos de triglicidilo, y sus combinaciones. Se prefiere usar un compuesto epoxi escogido del grupo que consiste en resinas de bisfenol A, resinas epoxi de bisfenol F, ésteres glicidílicos, y sus combinaciones. Más preferiblemente el compuesto epoxi se escoge del grupo que consiste en resinas de bisfenol A, ésteres de glicidilo, y sus combinaciones. Lo más preferido, el compuesto epoxi es una resina epoxi de bisfenol A.

35 Los ejemplos adecuados de resinas epoxi de bisfenol A comercialmente disponibles incluyen Araldite® GT-7004 (Huntsman), Epikote® 1002 (Shell) y DER 662®, DER 663® y DER 664® (Dow).

Los ejemplos adecuados de ésteres de glicidilo comercialmente disponibles incluyen Araldite®PT910 y Araldite®PT912. Los ejemplos de isocianuratos de triglicidilo incluyen TGIC, que está comercialmente disponible como Araldite®PT810.

40 Los compuestos epoxi pueden variar considerablemente en el peso molecular. Esto se expresa muy a menudo como el peso equivalente epoxídico (EEW). El peso equivalente epoxídico es el peso de un compuesto epoxi que contiene exactamente un mol de grupos epoxi, expresado en g/mol. Preferiblemente, el EEW oscila de 100 a 1500, más preferiblemente de 150 a 1200, incluso más preferiblemente de 200 a 900 y lo más preferible de 400 a 850 g/mol.

45 Si el agente de reticulación es un compuesto epoxi, la cantidad del poliéster en la composición de revestimiento en polvo termoendurecible oscila preferiblemente de 50 a 98% p/p, más preferiblemente oscila de 50 a 90% p/p, incluso más preferiblemente oscila de 50 a 85% p/p, lo más preferible oscila de 50 a 80% p/p, por ejemplo oscila de 50 a 75% p/p, por ejemplo oscila de 60 a 75% p/p, por ejemplo oscila de 65 a 75% p/p, por ejemplo oscila de 67 a 75% p/p, basada en la cantidad total del poliéster y del agente de reticulación.

50 Las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles en las que el agente de reticulación es un compuesto epoxi y la cantidad del poliéster oscila de 67 a 75% p/p, basada en la cantidad total del poliéster y del agente de reticulación, son particularmente preferidas.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible no curada es preferiblemente al menos 20°C, más preferiblemente al menos 25°C, incluso más preferiblemente al menos 35°C, lo

más preferible al menos 45°C. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible no curada es preferiblemente como máximo 100°C, más preferiblemente como máximo 90°C, incluso más preferiblemente como máximo 80°C, lo más preferible como máximo 70°C. En el caso en el que las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles tengan una  $T_g$  así como una  $T_m$ , la  $T_m$  es preferiblemente al menos 30°C, más preferiblemente al menos 40°C, incluso más preferiblemente al menos 45°C, lo más preferible al menos 50°C. La  $T_m$  de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible no curada es preferiblemente como máximo 160°C, más preferiblemente como máximo 140°C, incluso más preferiblemente como máximo 120°C, lo más preferible como máximo 100°C. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y/o la  $T_m$  de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible no curada se mide vía DSC modulada por temperatura (MDSC). La medición de  $T_g$  y/o  $T_m$  se lleva a cabo usando un aparato de TA Instruments Q 2000 MDSC, con una unidad de enfriamiento RCS2-90. Las medidas se realizan en atmósfera de nitrógeno, y el aparato de MDSC se calibra con indio, cinc y agua. El software usado para hacer funcionar el MDSC y analizar los termogramas es la versión 2.8.0394 de Q-Series Advantage de TA Instruments. Una muestra de aproximadamente 10 mg cerrada herméticamente en bandejas de aluminio de DSC se calienta desde 0°C hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. y una amplitud de modulación de temperatura de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  con un periodo de 40 s. La señal de  $T_g$  observada en el flujo de calor reversible se determina usando el software de análisis.

Como es manifiesto para la persona experta, además del poliéster, también pueden estar presentes otras resinas en la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención. Preferiblemente, la cantidad del poliéster en la composición de revestimiento en polvo termoendurecible es al menos 90% p/p, preferiblemente al menos 93% p/p, más preferiblemente al menos 95% p/p, incluso más preferiblemente al menos 97% p/p, en particular al menos 98% p/p, más en particular al menos 99% p/p, y lo más preferible 100% p/p, basada en la cantidad total de resinas presentes en la composición de revestimiento en polvo termoendurecible. Preferiblemente, la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención comprende sólo el poliéster de la invención, debido a que esto ofrece simplicidad técnica.

Es ventajoso usar solamente el poliéster de la invención en la composición de revestimiento en polvo termoendurecible, ya que el uso de solamente un poliéster, en oposición a una mezcla de resinas en una composición de revestimiento en polvo termoendurecible, es menos laborioso y económicamente más atractivo.

Se puede combinar cualquier rasgo o combinación preferida de rasgos o combinación preferida de intervalos descritos en la presente invención y relacionados con la composición de resina de la invención y el agente de reticulación.

Se puede combinar cualquier rasgo o combinación preferida de rasgos o combinación preferida de intervalos descritos en la presente invención y con respecto a la composición de resina y a la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención.

La composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención puede comprender además ceras, pigmentos, cargas y/o los aditivos (de procesamiento) habituales, por ejemplo agentes desgasificantes, agentes para dar lisura, agentes mejoradores del aspecto, o estabilizantes (de la luz). 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/u óxido de cromo. Los pigmentos orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, azocompuestos. Las cargas adecuadas incluyen, por ejemplo, óxidos, silicatos, carbonatos y sulfatos de metales. Los estabilizantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes primarios y/o secundarios, y estabilizantes de la radiación UV, por ejemplo quinonas, compuestos fenólicos (estéricamente impedidos), fosfonitos, fosfitos, tioéteres y HALS (estabilizantes de la luz de tipo aminas impedidas). Los ejemplos de agentes desgasificantes adecuados incluyen bisbenzoato de ciclohexanodimetanol, benzoína, y derivados de benzoína tales como, por ejemplo, los descritos en el documento WO 02/50194. También se pueden añadir otros aditivos, tales como aditivos para mejorar la capacidad de carga por frotamiento. Algunos de estos aditivos se pueden añadir después de que se prepara el poliéster en un reactor químico, pero antes de que el poliéster se descargue del reactor químico. Como alternativa, algunos de estos aditivos se pueden añadir en la premezcla de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible como se describe anteriormente, o en la extrusora, por ejemplo mediante inyección líquida.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención, que comprende al menos las etapas de:

- a. mezclar una composición de resina como se define aquí con un agente de reticulación que tiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos ácido carboxílico del poliéster de la composición de resina, para obtener una premezcla;
- b. calentar la premezcla obtenida, preferiblemente en una extrusora, para obtener un extrusado;
- c. enfriar el extrusado obtenido en la etapa b) para obtener un extrusado solidificado;
- d. moler el extrusado solidificado obtenido en partículas más pequeñas para obtener la composición de revestimiento en polvo termoendurecible, y preferiblemente clasificar las partículas del polvo así preparadas vía un tamiz y recoger la fracción del tamiz con un tamaño de partículas por debajo de 130  $\mu\text{m}$ ,

preferiblemente por debajo de 90  $\mu\text{m}$ .

En una realización preferida, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención, que comprende al menos las etapas de:

- 5 a. preparar una composición de resina como se describe aquí en cualquiera de las realizaciones;
- b. mezclar la composición de resina obtenida en la etapa a) con un agente de reticulación que tiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos ácido carboxílico del poliéster de la composición de resina, para obtener una premezcla;
- c. calentar la premezcla obtenida, preferiblemente en una extrusora, para obtener un extrusado;
- 10 d. enfriar el extrusado obtenido en la etapa c) para obtener un extrusado solidificado;
- e. moler el extrusado solidificado obtenido en partículas más pequeñas para obtener la composición de revestimiento en polvo termoendurecible, y preferiblemente clasificar las partículas del polvo así preparadas vía un tamiz y recoger la fracción del tamiz con un tamaño de partículas por debajo de 130  $\mu\text{m}$ , preferiblemente por debajo de 90  $\mu\text{m}$ .

15 Preferiblemente, la premezcla se calienta hasta una temperatura en el intervalo de 80-130°C, más preferiblemente en el intervalo de 90-120°C. Si la premezcla se calienta en una extrusora, se prefiere usar un control de temperatura a fin de evitar temperaturas demasiado altas que podrían conducir al curado de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible en la extrusora. Otro medio para controlar la temperatura, especialmente en extrusoras grandes, puede ser el control a través del rendimiento, de la alimentación del granulado, de la geometría y de la velocidad del tornillo.

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

- a) aplicar una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención a un sustrato, de manera que el sustrato se reviste parcial o totalmente con un revestimiento,
- 25 b) calentar el sustrato parcial o totalmente revestido obtenido, durante un tiempo y una temperatura tales que se obtenga un revestimiento que está al menos parcialmente curado.

La composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la presente invención se puede aplicar usando las técnicas conocidas por la persona experta en la técnica, por ejemplo usando pulverización electrostática o lecho fluidizado electrostático.

30 El calentamiento del sustrato revestido se puede llevar a cabo usando métodos convencionales, tales como con un horno de convección y/o con una lámpara de IR, o con una pistola de pulverización de llama.

El tiempo durante el cual el revestimiento se cura al menos parcialmente está preferiblemente por debajo de 60 minutos, y habitualmente por encima de 1 minuto en el caso de que se use un horno de convección para calentar el revestimiento. Más preferiblemente, el tiempo de curado está por debajo de 40 minutos en el caso de que se use un horno de convección para calentar el revestimiento. Las temperaturas de curado están típicamente en el intervalo de 35 110 a 225°C. La composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención se puede curar a temperaturas tan bajas como 170°C, preferiblemente 160°C, más preferiblemente 150°C, incluso más preferiblemente 140°C durante como máximo 30 minutos, preferiblemente como máximo 15 minutos, incluso más preferiblemente como máximo 10 minutos. Por ejemplo, el tiempo y la temperatura de curado de una composición de 40 revestimiento en polvo termoendurecible según la invención pueden ser 5 minutos a 170°C, o 10 minutos a 160°C, o 15 minutos a 150°C, o 30 minutos a 140°C.

Las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles de la invención no sólo son muy adecuadas para baja cocción, sino también se pueden usar para el curado rápido. Se sabe que las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles que se pueden curar a temperaturas más bajas ofrecen al mismo tiempo la posibilidad 45 de ser curadas a temperaturas relativamente más elevadas, pero durante tiempos significativamente más cortos, permitiendo así al usuario final (revestidores en polvo) seleccionar a voluntad las condiciones óptimas de curado, maximizando por tanto la eficiencia del procedimiento y el rendimiento de la línea de revestimiento en polvo.

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para formar un revestimiento sobre un sustrato, que comprende las etapas de aplicar una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención 50 sobre el sustrato y curar la composición para formar el revestimiento que, en el contexto de la invención, se denomina aquí como el "revestimiento en polvo". El curado de la composición se lleva a cabo a una temperatura que oscila de al menos 110°C a como máximo 225°C durante un período de tiempo que oscila de al menos 1 minuto a como máximo 60 min. Preferiblemente, el curado de la composición se lleva a cabo a una temperatura que oscila de

al menos 130°C a como máximo 180°C durante un período de tiempo que oscila de al menos 1 minuto a como máximo 45 min.; más preferiblemente curado de la composición se lleva a cabo a una temperatura que oscila de al menos 140°C a como máximo 170°C durante un período de tiempo que oscila de al menos 5 minutos a como máximo 30 min.

5 En otro aspecto, la invención se refiere a un revestimiento en polvo preparado mediante el curado parcial o total de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención. El revestimiento en polvo puede ser una primera capa, de imprimación, una capa final o un revestimiento intermedio, presentando este último, por ejemplo, el papel de un promotor de la adhesión entre capas, o el de un revestimiento barrera.

10 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un sustrato revestido que comprende un revestimiento derivado de curar una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención.

La invención también se refiere a un sustrato total o parcialmente revestido con una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención, o con un revestimiento en polvo según la invención.

15 La invención también se refiere a un sustrato total o parcialmente revestido con una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención, o con un revestimiento en polvo según la invención, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en vidrio, cerámica, tablero de cemento de fibra, o metal, por ejemplo aluminio, cobre o acero.

20 Los ejemplos típicos de sustratos incluyen vidrio, cerámica, tablero de cemento de fibra, o metal, por ejemplo aluminio, cobre o acero. Los sustratos de acero, por ejemplo, incluyen acero al carbono, en los que el constituyente de aleación principal es el carbono. El acero al carbono contiene habitualmente carbono 0,2 y 1,5% p/p basado en la composición de aleación total, y a menudo contiene otros constituyentes tales como manganeso, cromo, níquel, molibdeno, cobre, wolframio, cobalto, o silicio, dependiendo de las propiedades deseadas del acero. El acero tiene propiedades similares al hierro si la cantidad de carbono no es muy alta, por ejemplo no más de 1,5% p/p, basada en la composición de la aleación total. El acero se puede tratar en la superficie (tratamiento con cinc, o fosfato de cinc, o fosfato de hierro, etc.), o no se trata en la superficie.

25 En todavía otro aspecto, la invención se refiere a un artículo que comprende un sustrato revestido según la invención y al menos un sustrato adicional al que el sustrato revestido está en contacto o envuelve a dicho sustrato revestido.

En todavía otro aspecto, la invención también se refiere al uso de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención para revestir total o parcialmente un sustrato.

30 Uso de un poliéster según la invención en aplicaciones de automoción, marinas, aeroespaciales, médicas, de defensa, deportivas/recreativas, arquitectónicas, de embotellado, domésticas, y de maquinaria.

Uso de una composición de resina según la invención en aplicaciones de automoción, marinas, aeroespaciales, médicas, de defensa, deportivas/recreativas, arquitectónicas, de embotellado, domésticas, y de maquinaria.

35 Uso de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención en aplicaciones de automoción, marinas, aeroespaciales, médicas, de defensa, deportivas/recreativas, arquitectónicas, de embotellado, domésticas, y de maquinaria.

Uso de un sustrato revestido según la presente invención en aplicaciones de automoción, marinas, aeroespaciales, médicas, de defensa, deportivas/recreativas, arquitectónicas, de embotellado, domésticas, y de maquinaria.

40 Uso de un artículo según la presente invención en aplicaciones de automoción, marinas, aeroespaciales, médicas, de defensa, deportivas/recreativas, arquitectónicas, de embotellado, domésticas, y de maquinaria.

45 Uso de un poliéster según la invención en una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención para proporcionar, al curar la composición, un revestimiento que no tiene eflorescencia y tiene una lisura de al menos PCI 2, en el que la lisura de dicho revestimiento se compara visualmente con la lisura de paneles de lisura de revestimiento en polvo PCI [ACT Test Panels Inc., APR22163 (A)] a un grosor de revestimiento de aproximadamente 60 µm.

50 Uso de un compuesto de organofósforo en una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención para proporcionar, al curar dicha composición, un revestimiento que no tiene eflorescencia y tiene una lisura de al menos PCI 2, en el que la lisura de dicho revestimiento se compara visualmente con la lisura de paneles de lisura de revestimiento en polvo PCI [ACT Test Panels Inc., APR22163 (A)] a un grosor de revestimiento de aproximadamente 60 µm.

Uso de un compuesto de organofósforo y cualquier amina y/o sal de amina en una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención para proporcionar, al curar dicha composición, un revestimiento que no tiene eflorescencia y tiene una lisura de al menos PCI 4, en el que la lisura de dicho revestimiento se compara

visualmente con la lisura de paneles de lisura de revestimiento en polvo PCI [ACT Test Panels Inc., APR22163 (A)] a un grosor de revestimiento de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ .

5      Uso de una composición de resina según la invención en una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención para proporcionar, al curar la composición, un revestimiento que no tiene eflorescencia y tiene una lisura de al menos PCI 2, en el que la lisura de dicho revestimiento se compara visualmente con la lisura de paneles de lisura de revestimiento en polvo PCI [ACT Test Panels Inc., APR22163 (A)] a un grosor de revestimiento de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ .

10     Uso de una composición de resina según la invención en una composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención para proporcionar, al curar la composición, un revestimiento que no tiene eflorescencia y tiene una lisura de al menos PCI 4, en el que la lisura de dicho revestimiento se compara visualmente con la lisura de paneles de lisura de revestimiento en polvo PCI [ACT Test Panels Inc., APR22163 (A)] a un grosor de revestimiento de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ .

15     Uso de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible según la invención en aplicaciones de automoción, marinas, aeroespaciales, médicas, de defensa, deportivas/recreativas, arquitectónicas, de embotellado, domésticas, y de maquinaria.

Los ejemplos de aplicaciones de automoción incluyen, pero no se limitan a, partes de coches, máquinas agrícolas, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

Los ejemplos de aplicaciones marinas incluyen, pero no se limitan a, partes de barcos, partes de botes, botes.

20     Los ejemplos de aplicaciones aeroespaciales incluyen, pero no se limitan a, aviones, helicópteros, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

Los ejemplos de aplicaciones médicas incluyen, pero no se limitan a, articulaciones artificiales, mallas, hojas tejidas o no tejidas, cintas, bandas, vendas, cables, productos similares a tubos para, por ejemplo, sustitución de ligamentos, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

25     Los ejemplos de aplicaciones de defensa incluyen, pero no se limitan a, protección balística, armadura corporal, chalecos antibalas, cascos antibalas, protección de vehículos antibalas, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

Los ejemplos de aplicaciones deportivas/recreativas incluyen, pero no se limitan a, esgrima, patines, monopatín, deslizamiento con tabla para la nieve, líneas de suspensión en paracaídas deportivos, parapentes, cometas, líneas de cometas, equipo de alpinismo, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

30     Los ejemplos de aplicaciones arquitectónicas, incluyen, pero no se limitan a, ventanas, puertas, (pseudo)paredes, cables.

Los ejemplos de aplicaciones domésticas incluyen, pero no se limitan a, aparatos domésticos, aparatos domésticos grandes fijos, mobiliario, mobiliario de oficina, aparatos domésticos, carcasas de ordenadores.

35     Los ejemplos de aplicaciones de maquinaria incluyen, pero no se limitan a, partes de máquinas de manipulación de botes y botellas, partes móviles en telares, cojinetes, engranajes, estructuras compuestas, estructuras cerámicas.

Todavía otro aspecto de la invención es una composición de resina escogida del grupo de composiciones de resina según los Ejemplos 7 a 11.

40     Todavía otro aspecto de la invención es una composición de revestimiento en polvo termoendurecible escogido del grupo de composiciones de composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles según los Ejemplos 18 a 24.

Todavía otro aspecto de la invención es un revestimiento en polvo escogido del grupo de revestimientos en polvo según los Ejemplos 31 a 37.

Muchas otras variaciones de realizaciones de la invención serán manifiestas para los expertos en la técnica, y tales variaciones se contemplan dentro del alcance amplio de la presente invención.

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

Aspectos adicionales de la invención y rasgos preferidos de los mismos se dan en las reivindicaciones aquí.

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

**EJEMPLOS**

En la sección de Ejemplos, la abreviatura “Comp” representa un Ejemplo Comparativo de una composición de resina, por ejemplo CompRC1, o de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible, por ejemplo CompPCC1, o de un revestimiento en polvo, por ejemplo CompPC1.

5 Métodos analíticos y técnicas para la medida de las propiedades de los poliésteres de las composiciones de resina

La Tabla 1 representa la composición y propiedades de los poliésteres usados en composiciones de resina CompRC1-CompRC6 y RC7-RC11. Las cantidades de monómeros usadas para preparar los poliésteres de la Tabla 1 se mencionan en % en moles basado en el poliéster. Las cantidades de la sal de fosfonio y de la amina terciaria usadas para preparar las composiciones de resina de la Tabla 1 se mencionan en % p/p basadas en el peso total del poliéster y de la sal de fosfonio y de amina terciaria.

La medida de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los poliésteres se llevó a cabo vía calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un aparato Mettler Toledo, TA DSC821, en atmósfera de nitrógeno, calibrado con indio, cinc y agua. El procesamiento de la señal (termograma de DSC, flujo de calor frente a temperatura) se llevó a cabo vía la versión 9.10 de STARe Software proporcionado por Mettler Toledo A.G. Una muestra de 10 mg se calentó desde la temperatura ambiente hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de 40°C/min. Tan pronto como la muestra alcanzó 150°C, la temperatura permaneció constante durante 15 min. Subsiguientemente, la muestra se enfrió hasta 0°C a una velocidad de enfriamiento de 40°C/min. Después de que la muestra alcanzó 0°C y mantener la muestra a esa temperatura durante 30 segundos, posteriormente se calentó hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. A la temperatura de transición vítrea, se observa una denominada transición de etapa a medida que la línea base se desplaza debido a cambios en las propiedades térmicas de la resina. Esta “etapa” se usa para determinar la  $T_g$  de la resina de poliéster. El punto medio de esta etapa en el termograma se calcula usando el software suministrado por el aparato de DSC de Mettler Toledo, y se define como la  $T_g$  del poliéster. La exactitud del método es +/-0,5°C.

Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo a 160°C, usando un reómetro de cono y plato, el viscosímetro de Brookfield CAP 2000+, con husillo CAP-S-05 a 21 rpm (velocidad de cizallamiento 70 s<sup>-1</sup>).

El índice de acidez (AV) (mg de KOH/g de poliéster) y el índice de hidroxilo (OHV) (mg de KOH/g de poliéster) de los poliésteres se midieron valorimétricamente según ISO 2114-2000 e ISO 4629-1978, respectivamente.

La  $T_g$ , la viscosidad, el AV y el OHV se midieron en el poliéster sin la adición de ningún aditivo.

La funcionalidad (f) para un poliéster de un cierto  $M_n$  (valor teórico) y un índice de acidez (AV) buscado se calculó según la siguiente ecuación:  $f = (M_n \times AV)/56110$

El  $M_n$  (valor teórico) se calculó multiplicando la funcionalidad buscada (f) por 56110 y dividiendo su resultado entre el índice de acidez buscado (AV) (mg de KOH/g del poliéster) según la siguiente ecuación:  $M_n = (56110 \times f)/AV$

Los valores teóricos del  $M_n$  y f se refieren al poliéster sin la adición de ningún aditivo.

El AV buscado (mg de KOH/g de poliéster) para todos los poliésteres de los Ejemplos 1-11 fue igual a 35.

35 Medidas y evaluación de las propiedades de las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles

La estabilidad durante el almacenamiento de las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles de la presente invención se ensayó según ISO 8130/parte 8, a 40°C durante un total de 28 días. Antes de evaluar la estabilidad durante el almacenamiento, la composición de revestimiento en polvo termoendurecible se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente durante al menos 2 horas. El grado de la aglomeración se evaluó visualmente y se puntuó según la siguiente puntuación en una escala de 1-10 [1: estabilidad muy mala (amplia aglomeración, la composición de revestimiento en polvo termoendurecible se compactó en un bloque sólido) y 10: estabilidad excelente (sin aglomeración, polvo que fluye libremente, flujo del polvo igual que una composición de revestimiento en polvo termoendurecible recientemente preparada)]. En el contexto de la presente invención, las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles que se puntúan con al menos 6 son consideradas como “estables durante el almacenamiento”.

Medidas y evaluación de las propiedades de los revestimientos en polvo

Todas las propiedades de los revestimientos en polvo se evaluaron usando paneles Q de acero bien definidos (S-46, 0,8 mm x 102 mm x 152 mm) de Q-Lab Corporation. La evaluación de las propiedades de los revestimientos en polvo se llevó a cabo en un revestimiento en polvo que se curó a 160°C durante 10 minutos a presión atmosférica (1 atm).

El grosor del revestimiento se midió mediante un medidor del grosor de revestimiento PosiTector 6000 de DeFelsko Corporation.

La eflorescencia se evaluó visualmente. Un tipo AlMg3 de panel se revistió con una composición de revestimiento en polvo termoendurecible blanca de la invención, y se inspeccionó visualmente el revestimiento derivado al curar el revestimiento en polvo en un horno de gradiente, ajustado desde 100 hasta 200°C durante 30 min. La eflorescencia se puede observar como un empañamiento superficial sobre el revestimiento, y se da el intervalo de temperatura en el que se produce la eflorescencia. El grado de eflorescencia se evaluó como: a) sin eflorescencia, b) eflorescencia limitada, y c) eflorescencia amplia. Para las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles de la invención, se prefieren sus revestimientos en polvo correspondientes que presentan eflorescencia limitada a ninguna eflorescencia.

La resistencia al impacto inverso (RIR) (pulgada/lbs, 1 pulgada/lbs = 0,055997 m/kg) de un revestimiento en polvo obtenido curando una composición de revestimiento en polvo termoendurecible a una cierta temperatura y tiempo se define como la capacidad de un revestimiento en polvo de 75 µm de grosor, preparado a partir de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la invención sobre paneles S-46 de 0,8 mm de grosor, para soportar el impacto de 160 pulgadas/lbs según se mide usando una bola de 5/8" ("pasa" según ASTM D 2794). RIR se mide usando ASTM D2794 según el método como se describe aquí. Un "Pasa" en la fila para RIR indica que el revestimiento en polvo pudo soportar el impacto (no mostró grietas o deslaminación) cuando la composición de revestimiento en polvo termoendurecible correspondiente se curó durante 10 minutos a 160°C. Un "Falla" indica que el revestimiento no soportó el impacto (mostró grietas o deslaminación). Con resistencia suficiente al impacto inverso de un revestimiento en polvo se quiere decir que los revestimientos en polvo soportan el ensayo de resistencia al impacto inverso (como se describe aquí) cuando se curan durante sólo 10 minutos a 160°C. Para las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles de la invención, se prefieren revestimientos en polvo correspondientes que presentan una eflorescencia limitada a ninguna eflorescencia.

El curado completo de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible (o "composición de revestimiento en polvo termoendurecible totalmente curada") se define aquí como la condición de temperatura y tiempo de curado a la que el revestimiento en polvo resultante que tiene un grosor de revestimiento de 75 µm no mostró grietas o deslaminación después de haber sido sometido a resistencia al impacto inverso ensayada según ASTM D 2794 como se describe anteriormente.

El brillo de los revestimientos en polvo derivados con el curado total de las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles correspondientes en paneles S-46 se midieron según ASTM D523 con un medidor de enturbiamiento y de brillo BYK-Gardner GmbH. El brillo se da a ángulos de 20° y 60° en unidades de brillo.

La lisura de los revestimientos en polvo derivados del curado total de las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles correspondientes se determinó comparando la lisura del revestimiento con paneles de Lisura de Revestimiento en Polvo PCI (ACT Test Panels Inc., APR22163 (A) Lote: 50708816) a un grosor de 60-75 µm. La puntuación de la lisura es de 1 a 10, representando 1 el revestimiento más rugoso, y representando 10 el revestimiento más liso. Para las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles de la invención, son deseables sus revestimientos en polvo correspondientes que presentan una lisura igual o mayor que 2.

El límite de desgasificación de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible de la presente invención se midió según ASTM D 714. El límite de desgasificación de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible se mide sobre el revestimiento en polvo preparado a partir de ella, y se expresa en grosor de revestimiento (µm). Más particularmente, y en el contexto de la presente invención, se midió según el siguiente procedimiento experimental: un panel S-46 se revistió electrostáticamente con una composición de revestimiento en polvo termoendurecible de tal manera que, al curar a 160°C durante 10 minutos, se obtuvo un gradiente de grosor que oscila típicamente desde 40 hasta 160 µm. El revestimiento en polvo resultante se inspeccionó visualmente en busca de defectos del revestimiento. El límite de desgasificación se da como el grosor de capa (µm) a partir del cual comienzan a ser visibles a simple vista ampollas, orificios y otros defectos de la superficie de revestimiento. Se prefieren valores más elevados para el límite de desgasificación que valores más bajos.

#### **Ejemplos 1-11: Síntesis de los poliésteres/preparación de las composiciones de resina**

La composición de los poliésteres de las composiciones de resina CompRC1-CompRC6 y RC7-RC11 se presentan en la descripción de los Ejemplos y en la Tabla 1, referida a un rendimiento de 4 Kg del poliéster. Los poliésteres usados para preparar las composiciones de resina de los Ejemplos 1-11 se prepararon vía una reacción de policondensación de dos fases (o de dos etapas). Al final de la primera fase se obtuvo un poliéster funcionalizado con hidroxilo; después, el poliéster funcionalizado con hidroxilo se hizo reaccionar posteriormente con exceso de monómeros funcionalizados con ácido carboxílico, para obtener los poliésteres funcionalizados con ácido carboxílico amorfos ramificados de los Ejemplos 1-11. Todos los poliésteres de los Ejemplos 1-11 fueron sólidos a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Todas las composiciones de resina de los Ejemplos 1-11 fueron sólidas a 23°C y a presión atmosférica.

#### **Ejemplo 1: Síntesis del poliéster y preparación de la composición de resina CompRC1**



A un reactor (6,0 l) equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se añadió un catalizador a base de estaño, neopentilglicol (1459,59 g, 14,01 moles), etilenglicol (115,02 g, 1,85 moles) y trimetilolpropano (59,49 g, 0,44 moles). La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadieron ácido tereftálico (2431,32 g, 14,64 moles) y ácido isoftálico (63,46 g, 0,38 moles) y, bajo caudal de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido adípico (237,98 g, 1,63 moles) y la segunda parte del ácido isoftálico (162,62 g, 0,98 moles). La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado (35,0 mg de KOH/g). El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 2: Síntesis del poliéster y preparación de la composición de resina CompRC2**

A un reactor (6,0 l) equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se añadió un catalizador a base de estaño, neopentilglicol (1408,97 g, 13,53 moles), dietilenglicol (214,06 g, 2,02 moles) y glicerol (60,58 g, 0,66 moles). La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico (2718,20 g, 16,36 moles) y, bajo caudal de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido adípico (181,75 g, 1,24 moles). La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado (35,0 mg de KOH/g). El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 3: Síntesis del poliéster y preparación de la composición de resina CompRC3**

A un reactor (6,0 l) equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se añadió un catalizador a base de estaño, neopentilglicol (719,23 g, 6,91 moles), 1,2-propanodiol (405,67 g, 5,33 moles), etilenglicol (202,83 g, 3,27 moles), 1,6-hexanodiol (162,27 g, 1,37 moles) y trimetilolpropano (60,90 g, 0,45 moles). La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico (2614,27 g, 15,74 moles) y ácido isoftálico (40,57 g, 0,24 moles) y, bajo caudal de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido adípico (252,07 g, 1,72 moles) y la segunda parte de ácido isoftálico (165,45 g, 1,00 moles). La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado (35,0 mg de KOH/g). El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 4: Síntesis del poliéster y preparación de la composición de resina CompRC4**

A un reactor (6,0 l) equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se añadió un catalizador a base de estaño, neopentilglicol (1459,59 g, 14,01 moles), etilenglicol (115,02 g, 1,85 moles) y trimetilolpropano (59,49 g, 0,44 moles). La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico (2431,32 g, 14,64 moles) y ácido isoftálico (63,46 g, 0,38 moles) y, bajo caudal de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido adípico (237,98 g, 1,63 moles) y la segunda parte de ácido isoftálico (162,62 g, 0,98 moles). La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado (35,0 mg de KOH/g). El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C. Se añadió al poliéster un agente contiene amina (0,8% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos) y un agente que contiene fosfonio (0,6% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos). Subsiguientemente, el poliéster se agitó durante al menos 20 minutos a 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 5: Síntesis del poliéster y preparación de la composición de resina CompRC5**

A un reactor (6,0 l) equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se añadió un catalizador a base de estaño, neopentilglicol (1389,24 g, 13,34 moles), dietilenglicol (211,07 g, 1,99 moles) y glicerol (59,74 g, 0,65 moles). La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico (2680,14 g, 16,13 moles) y, bajo caudal de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido adípico (179,21 g, 1,23 moles). La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice

de acidez deseado (35,0 mg de KOH/g). El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C. Se añadió al poliéster un agente contiene amina (0,8% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos) y un agente que contiene fosfonio (0,6% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos). Subsiguientemente, el poliéster se agitó durante al menos 20 minutos a 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 6: Síntesis del poliéster y preparación de la composición de resina CompRC6**

A un reactor (6,0 l) equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se añadió un catalizador a base de estaño, neopentilglicol (709,16 g, 6,81 moles), 1,2-propanodiol (400,00 g, 5,26 moles), etilenglicol (200,00 g, 3,22 moles), 1,6-hexanodiol (160,00 g, 1,35 moles) y trimetilolpropano (60,05 g, 0,45 moles). La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico (2577,67 g, 15,52 moles) y ácido isoftálico (40,00 g, 0,24 moles) y, bajo caudal de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido adípico (248,54 g, 1,70 moles) y la segunda parte de ácido isoftálico (163,13 g, 0,98 moles). La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado (35,0 mg de KOH/g). El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C. Se añadió al poliéster un agente contiene amina (1,4% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos). Subsiguientemente, el poliéster se agitó durante al menos 20 minutos a 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 7: Síntesis del poliéster y preparación de la composición de resina RC7**

A un reactor (6,0 l) equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se añadió un catalizador a base de estaño, neopentilglicol (709,16 g, 6,81 moles), 1,2-propanodiol (400,00 g, 5,26 moles), etilenglicol (200,00 g, 3,22 moles), 1,6-hexanodiol (160,00 g, 1,35 moles) y trimetilolpropano (60,05 g, 0,45 moles). La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico (2577,67 g, 15,52 moles) y ácido isoftálico (40,00 g, 0,24 moles) y, bajo caudal de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido adípico (248,54 g, 1,70 moles) y la segunda parte de ácido isoftálico (163,13 g, 0,98 moles). La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado (35,0 mg de KOH/g). El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C. Se añadió al poliéster un agente contiene fosfonio (1,4% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos). Subsiguientemente, el poliéster se agitó durante al menos 20 minutos a 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 8: Síntesis del poliéster y preparación de la composición de resina RC8**

A un reactor (6,0 l) equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se añadió un catalizador a base de estaño, neopentilglicol (1208,83 g, 11,61 moles), 1,2-propanodiol (200,15 g, 2,63 moles), 1,6-hexanodiol (200,13 g, 1,69 moles) y trimetilolpropano (48,28 g, 0,36 moles). La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico (2452,75 g, 14,76 moles) y ácido isoftálico (40,96 g, 0,25 moles) y, bajo caudal de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido adípico (236,50 g, 1,62 moles) y la segunda parte de ácido isoftálico (155,53 g, 0,94 moles). La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado (35,0 mg de KOH/g). El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C. Se añadió al poliéster un agente contiene fosfonio (1,0% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos). Subsiguientemente, el poliéster se agitó durante al menos 20 minutos a 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 9: Síntesis del poliéster y preparación de la composición de resina RC9**

A un reactor (6,0 l) equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se añadió un catalizador a base de estaño, neopentilglicol (955,98 g, 9,18 moles), 1,2-propanodiol (403,52 g, 5,30 moles), 1,6-hexanodiol (201,76 g, 1,71 moles) y trimetilolpropano (47,93 g, 0,36 moles). La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico (2488,86 g, 14,98 moles) y ácido isoftálico (40,65 g, 0,24 moles) y, bajo caudal de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido adípico (239,98 g, 1,64 moles) y la segunda parte de ácido isoftálico (157,51 g, 0,95 moles). La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado (35,0 mg de KOH/g). El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C. Se añadió al poliéster un agente contiene amina (0,8% p/p basado en el peso total del poliéster y los

aditivos) y un agente contiene fosfonio (0,6% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos). Subsiguientemente, el poliéster se agitó durante al menos 20 minutos a 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 10: Síntesis del poliéster y preparación de la composición de resina RC10**

- 5 A un reactor (6,0 l) equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se añadió un catalizador a base de estaño, neopentilglicol (723,26 g, 6,94 moles), 1,2-propanodiol (401,30 g, 5,27 moles), etilenglicol (200,07 g, 3,22 moles), 1,6-hexanodiol (160,06 g, 1,35 moles) y trimetilolpropano (47,30 g, 0,35 moles). La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico (2574,18 g, 15,49 moles) y ácido isoftálico (40,00 g, 0,24 moles) y, bajo caudal de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C
- 10 mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido adípico (246,22 g, 1,68 moles) y la segunda parte de ácido isoftálico (162,92 g, 0,98 moles). La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado (35,0 mg de KOH/g). El vacío se detuvo,
- 15 y el poliéster se enfrió hasta 195°C. Se añadió al poliéster un agente contiene amina (0,8% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos) y un agente contiene fosfonio (0,6% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos). Subsiguientemente, el poliéster se agitó durante al menos 20 minutos a 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 11: Síntesis del poliéster y preparación de la composición de resina RC11**

- 20 A un reactor (6,0 l) equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se añadió un catalizador a base de estaño, neopentilglicol (709,16 g, 6,81 moles), 1,2-propanodiol (400,00 g, 5,26 moles), etilenglicol (200,00 g, 3,22 moles), 1,6-hexanodiol (160,00 g, 1,35 moles) y trimetilolpropano (60,05 g, 0,45 moles). La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico (2577,67 g, 15,52 moles) y ácido isoftálico (40,00 g, 0,24 moles) y, bajo caudal de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C
- 25 mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido adípico (248,54 g, 1,70 moles) y la segunda parte de ácido isoftálico (163,00 g, 0,98 moles). La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado (35,0 mg de KOH/g). El vacío se detuvo,
- 30 y el poliéster se enfrió hasta 195°C. Se añadió al poliéster un agente contiene amina (0,8% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos) y un agente contiene fosfonio (0,6% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos). Subsiguientemente, el poliéster se agitó durante al menos 20 minutos a 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

Tabla 1: Composición y propiedades de los poliésteres usados en composiciones de resina CompRC1-CompRC6 y RC7-RC11.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
COMPOSICIÓN DE RESINA											
Monómero	CompRC1	CompRC2	CompRC3	CompRC4	CompRC5	CompRC6	RC7	RC8	RC9	RC10	RC11
2,2-dimetil-1,3-propanodiol (Neopentilglicol) (% mol)	41,30	40,01	19,17	41,30	40,01	19,16	19,16	34,28	26,71	19,53	19,17
1,2-Propanodiol (% mol)			14,80		14,80	14,80	14,80	7,77	15,43	14,84	14,80
1,6-Hexanodiol (% mol)			3,81		3,81	3,81	3,81	5,00	4,97	3,81	3,81
1,2-Etanodiol (Etilenglicol) (% mol)	5,46		9,07	5,46	9,07	9,07	9,07			9,07	9,07
2,2'-Oxibis-etanol (Dietilenglicol) (% mol)		5,97			5,97						
1,2,3-Propanotriol (Glicerol) (% mol)		1,95			1,95						
2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (Trimetilol propano) (% mol)	1,31		1,26	1,31		1,26	1,26	1,06	1,04	0,99	1,26
Acido tereftálico (% mol)	43,13	48,39	43,67	43,13	48,39	43,67	43,67	43,61	43,60	43,59	43,67
Acido isoftálico (% mol)	1,13		0,68	1,13		0,68	0,68	0,73	0,71	0,68	0,68
SEGUNDA FASE											
Acido isoftálico (% mol)	2,88		2,76	2,88		2,76	2,76	2,77	2,76	2,76	2,76
Acido adipico (% mol)	4,80	3,68	4,79	4,80	3,68	4,79	4,79	4,78	4,78	4,74	4,79
Hexadecilidimetilamina (Armeen 2M16D) (amina terciaria) (% v/v)				0,80	0,80	1,40			0,80	0,80	0,80
Bromuro de trifenil etil fosfonio (sal de fosfonio) (% v/v)				0,60	0,60		1,40	1,00	0,60	0,60	0,60
Propiedades del poliéster de la composición de resina											
M <sub>h</sub> (valor teórico) (g/mol)	3848	4168	3848	3848	4168	3848	3848	3687	3687	3687	3848
Funcionalidad (valor teórico)	2,4	2,6	2,4	2,4	2,6	2,4	2,4	2,3	2,3	2,3	2,4
T <sub>g</sub> (°C)	51,8	53,5	51,9	51,8	53,5	51,5	52,9	48,5	50,0	51,0	51,9
Viscosidad (Pa.s) a 160°C	33,4	41,9	27,1	33,4	41,9	23,3	28,3	26,7	21,7	26,4	27,1
AV (mg de KOH/g de poliéster)	34,5	35,6	34,5	34,5	35,6	35,7	36,0	34,4	34,5	33,0	34,5

**Ejemplos 12-24: Preparación de composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles**

Preparación de composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles CompPCC1-CompPCC6 y PCC7-PCC13: Compuestos químicos usados y procedimiento general

5 Los compuestos químicos usados para preparar las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles CompPCC1-CompPCC6 y PCC7-PCC13 en los siguientes ejemplos se describen en la Tabla 2. Araldite®GT7004 (EEW = 714-752) es un agente de reticulación de Huntsman, D.E.R. 662® (EEW = 590-630) es un agente de reticulación epoxi de DOW, Kronos® 2160 es dióxido de titanio de Kronos Titan GmbH, Resiflow® PV-5 es un agente de control del flujo de Worlée-Chemie GmbH. Como agente de desgasificación, se usó benzoína.

10 Las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles se prepararon mezclando los componentes presentados en la Tabla 2 en una amasadora, componentes los cuales se extruyeron subsiguientemente en una PRISM TSE16 PC de doble tornillo a 100°C con una velocidad del tornillo de 400 rpm. El extrusado se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, y se rompió en virutas. Estas virutas se molieron entonces en molino ultracentrífugo a 18000 rpm y se tamizaron un tamiz Retsch ZM100. Se recogió la fracción del tamiz con un tamaño de partículas por debajo de 90 µm y se usó para experimentos posteriores.

Tabla 2: Composición de composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles CompPCC1-CompPCC6 y PCC7-PCC13.

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
<b>COMPOSICIÓN DE REVESTIMIENTO EN POLVO</b>													
	Comp PCC1	Comp PCC2	Comp PCC3	Comp PCC4	Comp PCC5	Comp PCC6	PCC7	PCC8	PCC9	PCC10	PCC11	PCC12	PCC13
Composición de la resina y peso (g)	CompRC1 210,00	CompRC2 210,00	CompRC3 216,00	CompRC4 216,00	CompRC5 216,00	CompRC6 216,00	RC7 216,00	RC8 219,00	RC9 219,00	RC10 219,00	RC10 216,00	RC10 210,00	RC10 216,00
Agente de reticulación (DOW - D.E.R. 662) (g)			84,00	84,00	84,00	84,00	84,00	81,00	81,00	81,00	84,00		84,00
Agente de reticulación (Araldite GT-7004) (g)	90,00	90,00										90,00	
Kronos® 2160 (g)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
Resiflow® PV 5 (g)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Benzoina (g)	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Propiedades de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible													
Estabilidad durante el almacenamiento después de 28 días a 40°C (1-10, 10 el mejor)	6	5	7	6	5	7	7	6	6	7	7	7	7

**Ejemplos 25-37: Preparación de los revestimientos en polvo CompPC1-CompPC6 y PC7-PC13:  
Procedimiento general**

5 Las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles CompPCC1-CompPCC6 y PCC7-PCC13, preparadas en los Ejemplos 12-24 (Tabla 2), se pulverizaron electrostáticamente (corona, 60 kV) sobre paneles de ensayo S-46 a un grosor de revestimiento para ajustarlo a cada ensayo mencionado aquí, y se curaron a 160°C durante 10 minutos en un horno de circulación de aire (Heraeus Instruments UT6120), dando revestimientos en polvo de color blanco.

Tabla 3: Propiedades de los revestimientos en polvo CompPC1-CompPC6 y PC7-PC13 derivadas al curar las composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles CompPCC1-CompPCC6 y PCC7-PCC13.

	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
	REVESTIMIENTO EN POLVO												
	CompPC1	CompPC2	CompPC3	CompPC4	CompPC5	CompPC6	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13
RIR de 160 pulgadas/lbs a 160°C/10 min para grosor de película de 75 µm	Falla	Pasa	Falla	Falla	Pasa	Falla	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Evaluación de la eflorescencia	Sin eflorescencia	Eflorescencia amplia	Sin eflorescencia	Sin eflorescencia	Eflorescencia amplia	Sin eflorescencia	Sin eflorescencia	Sin eflorescencia	Sin eflorescencia	Sin eflorescencia	Sin eflorescencia	Sin eflorescencia	Sin eflorescencia
Intervalo de temperatura a la que ocurrió la eflorescencia		131-152°C			128-152°C								
Lisura (PCI)	6	3	8	2	2	7	2	3	5	5	5	5	5
Límite de desgasificación (µm)	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
Estabilidad durante el almacenamiento después de 28 días a 40°C (1-10, 10 el mejor de la composición de revestimiento en polvo termoendurecible correspondiente)	6	5	8	6	5	8	7	6	6	7	7	7	7
Brillo 20°/60°	95/100	93/98	97/100	89/96	85/97	93/97	90/98	90/97	92/98	93/98	90/96	95/99	90/96



5 Como se puede observar a partir de los Ejemplos en la Tabla 3 en combinación con los Ejemplos en la Tabla 1, sólo cuando se usa una composición de resina de la invención según la reivindicación 1 para preparar una composición de revestimiento en polvo termoendurecible, esta última es estable durante el almacenamiento, es de baja coacción y, además, al curar dichas composiciones de revestimiento en polvo termoendurecibles, los revestimientos en polvo resultantes no tienen eflorescencia, tienen lisura de al menos PCI 2, tienen suficiente resistencia al impacto inverso, y un buen límite de desgasificación.

Esto se puede observar comparando los ejemplos comparativos CompPC1-CompPC6 con los ejemplos según la invención (PC7-PC13, Tabla 3, y teniendo en cuenta sus poliésteres correspondientes mostrados en la Tabla 1).

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que comprende al menos:

a. un compuesto de organofósforo; y

5 b. un poliéster funcional de ácido carboxílico amorfo ramificado, teniendo dicho poliéster una  $T_g$  de al menos 40°C según se mide mediante calorimetría de barrido diferencial a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., comprendiendo dicho poliéster al menos:

bi) 1 a 45% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;

bii) 3 a 21% en moles de un diol alifático de  $C_3$  a  $C_5$  AD1, que no incluye 2,2-dimetil-1,3-propanodiol;

biii) 2,5 a 10% en moles de un diol alifático o cicloalifático de  $C_6$  a  $C_{50}$  AD2;

10 biv) 0,5 a 10% en moles de un monómero al menos trifuncional;

bv) 10 a 55% en moles de ácido tereftálico;

en la que el % en moles se basa en el poliéster; y

c. una amina y/o una sal de amina.

2. La composición según la reivindicación 1, en la que la amina es una amina terciaria.

15 3. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la sal de amina es una sal de amonio cuaternario.

4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la relación molar de AD1 a AD2 (= moles de AD1/moles de AD2) en el poliéster es al menos igual o mayor que 1, y como máximo igual a 10.

20 5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que AD1 es 1,2-propanodiol, y AD2 es 1,6-hexanodiol.

6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el poliéster comprende 1 a 40% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol.

7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el poliéster comprende 1 a 35% en moles de 2,2-dimetil-1,3-propanodiol.

25 8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el poliéster comprende 32 a 55% en moles de ácido tereftálico.

9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el poliéster comprende 3 a 10% en moles de un diol alifático o cicloalifático de  $C_6$  a  $C_{50}$  AD2.

30 10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el poliéster comprende además 1 a 15% en moles de ácido adípico.

11. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el poliéster comprende además 2 a 15% en moles de ácido adípico.

12. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el poliéster comprende además 2,5 a 15% en moles de ácido adípico.

35 13. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el poliéster tiene una viscosidad, medida a 160°C usando un reómetro de cono y placa Brookfield CAP 2000+ con husillo CAP-S-05 a 21 rpm (velocidad de cizallamiento de 70  $s^{-1}$ ), de como máximo 150 Pa.s.

40 14. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que el compuesto de organofósforo se selecciona del grupo de sales de fosfonio que tienen al menos un enlace fósforo-carbono, y/u organofosfinas que tienen al menos un enlace fósforo-carbono.

15. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que el compuesto de organofósforo se selecciona del grupo de sales de fosfonio cuaternario y/u organofosfinas terciarias.

16. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que el poliéster tiene un índice de acidez de al menos 14 y de como máximo 120 mg de KOH/g de poliéster.

45 17. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que el poliéster tiene un índice de

acidez de al menos 20 y de como máximo 90 mg de KOH/g de poliéster.

- 5 18. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en la que la cantidad de compuesto de organofósforo, y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presentes está en el intervalo de al menos 0,1 a como máximo 5% p/p, basada en el peso total de poliéster y de compuesto de organofósforo, y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presentes.
19. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en la que la cantidad de compuesto de organofósforo, y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente está en el intervalo de al menos 0,1 a como máximo 3% p/p basado en el peso total de poliéster y compuesto de organofósforo, y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente.
- 10 20. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en la que la cantidad de compuesto de organofósforo, y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente está en el intervalo de al menos 0,1 a como máximo 2% p/p basado en el peso total de poliéster y compuesto de organofósforo, y cualquier amina terciaria y/o sal de amonio cuaternario presente.
- 15 21. Una composición de revestimiento en polvo termoendurecible que comprende una composición de resina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, y un agente de reticulación que tiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos ácido carboxílico del poliéster.
22. La composición según la reivindicación 21, en la que
- i. la cantidad del poliéster oscila de 50 a 98% p/p, basada en el peso total del poliéster y del agente de reticulación, y
  - 20 ii. la cantidad del agente de reticulación oscila de 2 a 50% p/p, basada en el peso total del poliéster y del agente de reticulación.
23. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 22, en la que el agente de reticulación es un compuesto que tiene al menos dos anillos oxiránicos.
- 25 24. La composición según la reivindicación 21, en la que el agente de reticulación es un compuesto que tiene al menos dos grupos  $\beta$ -hidroxialquilamida (BHA).
- 25 25. La composición según la reivindicación 21, en la que el agente de reticulación es un compuesto que tiene al menos dos grupos  $\beta$ -hidroxialquilamida (BHA), y la cantidad del poliéster oscila de 85 a 98% p/p basada en el peso total del poliéster y el agente de reticulación.
- 30 26. Un procedimiento para la preparación de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, que comprende las etapas de
- a. mezclar una composición de resina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 con un agente de reticulación que tiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos ácido carboxílico del poliéster de la composición de resina, para obtener una premezcla;
  - b. calentar la premezcla obtenida, preferiblemente en una extrusora, para obtener un extrusado;
  - 35 c. enfriar el extrusado obtenido en la etapa b) para obtener un extrusado solidificado;
  - d. moler el extrusado solidificado obtenido en partículas más pequeñas para obtener la composición de revestimiento en polvo termoendurecible, y clasificar preferiblemente las partículas del polvo así preparadas vía un tamiz y recoger la fracción del tamiz con un tamaño de partículas por debajo de 130  $\mu\text{m}$ , preferiblemente por debajo de 90  $\mu\text{m}$ .
- 40 27. Un procedimiento para formar un revestimiento sobre un sustrato, que comprende las etapas de aplicar una composición de revestimiento en polvo termoendurecible como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25 sobre el sustrato, y curar la composición de revestimiento en polvo termoendurecible para formar el revestimiento.
- 45 28. Un revestimiento en polvo preparado mediante curado parcial o total de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 21a 25.
29. Un sustrato revestido que comprende un revestimiento derivado al curar una composición de revestimiento en polvo termoendurecible como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25.
- 50 30. Uso de una composición de resina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, o de una composición de revestimiento en polvo termoendurecible como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, o de un sustrato revestido como se define en la reivindicación 29, en aplicaciones de automoción, marinas,

aerospaciales, médicas, de defensa, deportivas/recreativas, arquitectónicas, de embotellado, domésticas, y de maquinaria.