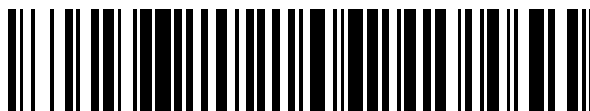


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 853**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/10** (2006.01)

**C09D 5/03** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08J 7/04** (2006.01)

**C09D 167/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2009 PCT/EP2009/064730**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2010 WO10052293**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2009 E 09749110 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2342287**

54 Título: **Composición de recubrimiento en polvo curable por calor de un componente**

30 Prioridad:

**07.11.2008 US 112390 P 07.11.2008 US 112384 P**  
**19.12.2008 EP 08172327 25.03.2009 EP 09156130**  
**25.03.2009 EP 09156139 25.03.2009 EP 09156137**  
**25.03.2009 EP 09156142 25.03.2009 EP 09156131**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.02.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JANSEN, JOHAN, FRANZ, GRADUS, ANTONIUS y**  
**DRIJFHOUT, JAN, PIETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 602 853 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de recubrimiento en polvo curable por calor de un componente

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

La EP0844286A1 describe una composición de recubrimiento en polvo curable ultravioleta y térmica dual, que es una composición en forma de particulado sólido que comprende una mezcla de:

- a) una resina formadora de película;
- 10 b) una segunda resina copolimerizable con dicha resina base;
- c) un fotoiniciador; y
- d) un iniciador térmico.

15 La JP 55 027324 A describe una composición que comprende (a) 100 partes en peso de poliésteres sólidos insaturados a temperatura ambiente; (b) < 1 partes en peso en metal de Pb (compuesto) o Mn (compuesto); y (c) < 5 partes en peso de iniciador radical.

La EP0957141A1 describe una mezcla de polvo a temperatura baja (A) y un polvo (B), en el que por lo menos el polvo (A) incluye una resina de poliéster insaturada y un iniciador de radical libre para iniciar la polimerización de las resinas de poliéster insaturadas en la composición de recubrimiento en polvos y el polvo (B) incluye un promotor de polimerización.

20 Como se muestra por el artículo "Overview of powder coatings market worldwide" por G. Maggiore in Pitture e Vernice Europe 1/92, p. 15-22 y mediante la lectura por D. Richart "Powder Coating: Current Developments, Future Trends" (Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, Febrero 22-24, 1995), la búsqueda aún continúa para las composiciones de recubrimiento en polvo que se puedan curar con pocas tensiones térmicas del sustrato y que sean adecuadas posteriormente para uso en los sustratos sensibles al calor tal como, por ejemplo, 25 madera y plástico.

A pesar del deseo de una composición de recubrimiento en polvo que se pueda curar a baja temperatura, también se desea que tal una composición de recubrimiento en polvo aún se pueda procesar en un extrusor.

Por lo tanto, subsiste una necesidad de una composición de recubrimiento en polvo que balancee la capacidad de ser curada a una baja temperatura de por ejemplo de 60 a 130°C con una buena procesabilidad en un extrusor.

30 Adicionalmente, existe un deseo de tener una composición de recubrimiento en polvo de un componente en oposición a una composición de recubrimiento en polvo de dos componentes ya que las composiciones de recubrimiento en polvo de un componente pueden proporcionar recubrimientos que tienen mejores propiedades, tal como por ejemplo apariencia de superficie, resistencia a la acetona, resistencia al impacto.

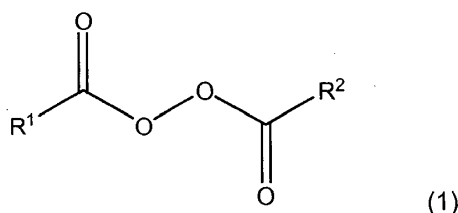
35 Un "sistema de un componente" como se utiliza aquí, que también se denomina un sistema 1K, significa que todos los componentes (reactivos) de la composición de recubrimiento en polvo forman parte de un polvo. Esto se opone a un sistema de dos componentes, también denominado sistema 2K, en donde la composición de recubrimiento en polvo se compone de por lo menos dos polvos diferentes con diferentes composiciones químicas, que mantiene los componentes reactivos físicamente separados. Los por lo menos dos polvos diferentes se pueden combinar en una mezcla física antes de que se ponga la composición de recubrimiento en polvo en el contenedor de almacenamiento o se pueden mezclar justo antes de aplicar el sistema 2K a un sustrato para dejar que tenga lugar la reacción de curado. Las composiciones de por lo menos los dos polvos diferentes en el sistema 2K se seleccionan usualmente de tal manera que cada polvo contenga un ingrediente que se necesite para curado pero que está ausente del otro polvo o polvos. Esta separación permite la preparación de la composición en polvo individual en un estado caliente (tal como mediante mezclado por fusión) sin el inicio de la reacción de curado.

45 Además, también es importante que estas composiciones de recubrimiento en polvo sean estables en el almacenamiento. "Estable en el almacenamiento" significa que una composición de recubrimiento en polvo mantiene sus características de curado, incluido el flujo, después del almacenamiento, por ejemplo, después del almacenamiento a 20 °C durante 2 meses.

50 Las características de flujo (flujo) de las composiciones de recubrimiento en polvo en el sustrato se pueden determinar al comparar el flujo del recubrimiento con paneles de Flujo de Recubrimiento en Polvo PCI (Paneles de Prueba ACT Inc.) en un grosor de recubrimiento de aproximadamente 60 µm. El índice de flujo es de 1 a 10, con 1 que representa el recubrimiento más robusto y 10 que representa el recubrimiento con el mejor flujo.

Con el fin de obtener una composición estable en el almacenamiento, la elección más obvia sería una composición de recubrimiento en polvo de dos componentes. Sin embargo, con el fin de obtener las mejores propiedades del recubrimiento resultante, puede ser deseable una composición de recubrimiento en polvo de un componente.

5 Por lo tanto, es el objeto de la presente invención proporcionar una composición de recubrimiento en polvo curable con calor de un componente que es fácilmente procesable en el extrusor y que se puede curar parcial o totalmente a bajas temperaturas, por ejemplo, entre 60-130°C, haciéndola adecuada para su uso no solamente con sustratos no sensibles al calor, sino en particular también para sustratos sensibles al calor y en donde la composición de recubrimiento en polvo curable con calor también es estable en el almacenamiento. Este objeto se logra por una  
10 describe en las reivindicaciones - que comprende una resina que contiene insaturaciones reactivas y en donde todas dichas insaturaciones reactivas son enlaces dobles carbono-carbono, conectadas directamente a un grupo removedor de electrones, un sistema de inicio térmico que comprende un peróxido seleccionado del grupo de compuestos representados por la fórmula (1)



15 en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno representa independientemente un alquilo de 1 a 30 átomos de C sustituido opcionalmente, en donde los 1 a 30 átomos de C no incluyen los átomos de C de los sustituyentes o un arilo de 6 a 18 átomos de C sustituido opcionalmente, en donde los 6 a 18 átomos de C no incluyen los átomos de C de los sustituyentes y un co-reticulador seleccionado del grupo de viniléteres, vinilésteres, vinilamidas, itaconatos, enaminas y mezclas de los mismos.

20 Con fácil procesabilidad en el extrusor significa que la composición de recubrimiento en polvo se puede extruir para formar un extrusado sin formar partículas de gel, preferiblemente sin formar un gel.

Con cura por calor significa que dentro de la estructura de la invención, actual, el curado de la composición de recubrimiento en polvo se puede efectuar al utilizar calor.

25 Las solicitudes tramitadas a la vez que la presente WO2010/052290, WO2010/052291 y WO2010/052294 del mismo solicitante tratan sobre invenciones relacionadas.

Un sistema de inicio térmico está presente en la composición de la presente invención para hacer posible este curado por calor. El curado por calor tiene la ventaja que en un proceso de una etapa para calentar una composición de recubrimiento en polvo sin el uso de equipo adicional, por ejemplo equipo que genera luz UV o electrones acelerados, el recubrimiento en polvo se puede fundir y curar en un sustrato, mientras que con curado de radiación de una composición de recubrimiento en polvo en un sustrato de dos etapas se necesita fusionar y curar un  
30 recubrimiento en polvo en un sustrato. En tales dos etapas del curado por radiación, la primera composición de recubrimiento en polvo se fusiona dentro del sustrato utilizando calor, después de lo cual ésta se cura utilizando UV o irradiación de rayos de electrón. El curado por calor es especialmente deseable para recubrir objetos 3D.

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

Para el propósito de la invención con un frotamiento doble de acetona (ADR) significa un movimiento hacia adelante y hacia atrás sobre la superficie de un recubrimiento que tiene un grosor de aproximadamente 60 μm utilizando un paño de algodón impregnado con acetona, ya que el paño de algodón cubre una cabeza de martillo que tiene un  
45 peso de 980 gramos y un área de superficie de contacto con el recubrimiento de 2 cm<sup>2</sup>. Cada 20 frotamientos el paño se impregna con acetona. La medición se continúa hasta que se remueve el recubrimiento (y el número ADR obtenido se anota abajo) o hasta que se alcanza 100 ADR.

Preferiblemente, un recubrimiento preparado de una composición de recubrimiento en polvo de la presente invención resiste por lo menos 60 ADR, por ejemplo por lo menos 70 ADR, por lo menos 80 ADR, por lo menos 90  
50 ADR o por lo menos 100 ADR cuando la composición de recubrimiento se aplica a un sustrato, por ejemplo a un sustrato de aluminio (panel ALQ) y se cura a una temperatura de 130 °C durante un tiempo de 20 minutos.

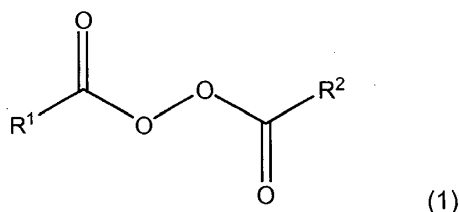
Con "composición de recubrimiento en polvo" significa una composición que se puede aplicar a un sustrato como un sólido finamente dividido seco (sin disolvente u otro portador), que cuando se funde y fusiona, forma una película continua que se adhiere al sustrato.

5 La expresión "sistema de inicio térmico" como se utiliza aquí significa el sistema que desencadena la polimerización radicalaria.

La cantidad del peróxido se calcula aquí con base en la cantidad de resina y co-reticulador (el sistema de resina) en la composición de recubrimiento en polvo. En otras palabras, para calcular la cantidad de peróxido, el sistema de resina se define como la resina que contiene las insaturaciones reactivas más el co-reticulador, y se excluyen los aditivos de composición de recubrimiento en polvo habituales como pigmentos, rellenos.

10 El curado de la composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo por medio de calor; es decir, la composición de recubrimiento en polvo es curable con calor. El peróxido en el sistema de inicio térmico tras el calentamiento genera radicales capaces de iniciar la polimerización de las insaturaciones reactivas en la resina en combinación con los grupos insaturados del co-reticulador o la polimerización de las insaturaciones reactivas de las resinas. Se prefieren los iniciadores sólidos más que los líquidos.

15 El peróxido en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención es un peróxido seleccionado del grupo de compuestos representados por la fórmula (1)



20 en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno representa independientemente un alquilo de 1 a 30 átomos de C sustituido opcionalmente, en donde los 1 a 30 átomos de C no incluyen los átomos de C de los sustituyentes o un arilo de 6 a 18 átomos de C sustituido opcionalmente, en donde los 6 a 18 átomos de C no incluyen los átomos de C de los sustituyentes. Preferiblemente, el peróxido es un compuesto representado por la fórmula 1, en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> cada uno representa independientemente un alquilo de 1 a 20 átomos de C, más preferiblemente un alquilo de 6 a 20 átomos de C o un arilo de 6 a 12 átomos de C. Más preferiblemente, el peróxido es un compuesto representado por la fórmula (1), en donde R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup> representan fenilo o en donde R<sup>1</sup> y/o R<sup>2</sup> representan un alquilo de 6 a 20 átomos de C. Más preferiblemente, tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> representan fenilo (el compuesto de fórmula (1) es el peróxido de benzoílo) o tanto R<sup>1</sup> como R<sup>2</sup> representan dodecano (el compuesto de fórmula (1) es peróxido de lauroílo). Por lo tanto, en una realización preferida, el peróxido es peróxido de benzoílo o peróxido de lauroílo (a veces también denominado peróxido de laurilo o peróxido de dilauoílo).

30 La cantidad de peróxido se selecciona de manera que cuando la composición de recubrimiento en polvo se aplica a un sustrato y se cura a una temperatura de 130 °C durante 20 minutos, el recubrimiento resultante resiste al menos 50 tratamientos dobles de acetona.

Es evidente para el experto en la técnica que también se pueden emplear mezclas de compuestos de tipo peróxido de fórmula (1) en la composición de recubrimiento en polvo de la invención.

35 La resina contiene insaturaciones reactivas en las que dichas insaturaciones reactivas son enlaces dobles carbono-carbono, conectados directamente a un grupo removedor de electrones. Insaturaciones reactivas significa que los enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo removedor de electrones son reactivos hacia los radicales generados mediante el peróxido. Para evitar incertidumbre, las insaturaciones reactivas no incluyen anillos aromáticos.

La resina es un poliéster.

40 Las insaturaciones reactivas (los enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo removedor de electrones) pueden estar presentes en la estructura de la resina, pendiente en la resina (estructura de), en el terminal de la resina o en una combinación de estas ubicaciones.

45 Preferiblemente las resinas que tienen insaturaciones reactivas con base en ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido acrílico y/o ácido metacrílico, más preferiblemente resinas que tienen insaturaciones reactivas con base en ácido fumárico y/o ácido maleico se utilizan en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención. Ejemplos de cómo introducir la instauración reactiva en la resina se describen adelante.

Los poliésteres son generalmente productos de poli-condensación de polialcoholes y ácidos policarboxílicos.

- Ejemplos de ácidos policarboxílicos que se pueden utilizar en la preparación de un poliéster incluyen ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 4,4'-oxibisbenzoico, ácido 3,6-dicloro-ftálico, ácido tetracloro-ftálico, ácido tetrahidro-ftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido hexafluoroendometilenotetrahidro-ftálico, ácido endometilenotetrahidro-ftálico, ácido ftálico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido adípico, ácido succínico y ácido trimelítico. Estos ácidos ilustrativos se pueden utilizar en su forma ácida o donde están disponibles, en la forma de sus anhídridos, cloruro de acilo o esteres de alquilo inferior. También se pueden utilizar mezclas de ácidos. Adicionalmente se pueden utilizar ácidos hidroxicarboxílicos y lactonas. Ejemplos incluyen ácido hidroxipiválico y  $\epsilon$ -caprolactona.
- Se pueden hacer reaccionar polialcoholes, en particular dioles, con los ácidos carboxílicos o sus análogos como se describió anteriormente para preparar el poliéster. Ejemplos de polialcoholes incluyen dioles alifáticos, por ejemplo, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,4-diol, butano-1,3-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol (neopentilglicol), hexano-2,5-diol, hexano-1,6-diol, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano (bisfenol hidrogenado-A), 1,4-dimetilciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]propano, el éster hidroxipiválico de neopentilglicol y 4,8-bis-(hidroximetil)tricio[5,2,1,0]decano (= triciclodecano dimetilol) y 2,3-butenodiol.
- Los alcoholes trifuncionales o más funcionales (juntos: polioles) o ácidos se pueden utilizar para obtener poliésteres ramificados. Ejemplos de polioles adecuados y poliácidos son glicerol, hexanotriol, trimetiloetano, trimetilolpropano, pentaeritritol y ácido trimelítico.
- Los ácidos monofuncionales, por ejemplo ácido para-terc-butil benzoico, ácido benzoico, ácido meta-toluico, ácido cinámico, ácido crotonico se pueden utilizar para bloquear la cadena de polímero.
- Preferiblemente, la resina en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención es un poliéster preparado de por lo menos los siguientes monómeros: ácido tereftálico, neopentilglicol y/o propilenglicol. Para ramificación, puede estar presente trimetilolpropano en el poliéster.
- Los poliésteres se pueden preparar por medio de métodos de polimerización generalmente conocidos, habituales mediante esterificación y/o transesterificación o mediante esterificación y/o transesterificación por medio del uso de una enzima. Por ejemplo, si se necesita, los catalizadores de esterificación habituales tal como, por ejemplo, dihidróxido de butilcloroestaño, óxido de dibutilestaño, titanato de tetrabutilo o se puede utilizar ácido butil estannico. Ejemplos de cantidades de estos catalizadores de esterificación utilizados están usualmente alrededor de 0,1% en peso con base en el peso total del poliéster.
- Las condiciones de preparación del poliéster y la relación COOH/OH se pueden seleccionar de tal manera que se obtienen productos finales que tienen un valor de ácido o valor de hidroxilo que está dentro del rango destinado de valores.
- Preferiblemente, la viscosidad de la resina de poliéster está en el rango de 2 a 30 Pa.s cuando se mide a 160°C utilizando el método como se describe aquí.
- La insaturación reactiva se puede construir en la estructura de la resina, por ejemplo al hacer reaccionar un monómero funcional hidroxilo (tal como los polialcoholes mencionados anteriormente) con un ácido carboxílico insaturado o anhídrido, tal como por ejemplo ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico o ácido mesacónico.
- Las resinas donde es posible construir la insaturación reactiva dentro de la estructura al hacer reaccionar un monómero hidroxilo funcional con un ácido carboxílico insaturado son por ejemplo poliésteres.
- También, la insaturación reactiva se puede conectar a un grupo lateral sobre la resina, al hacer reaccionar un grupo pendiente funcional de epóxido en la resina, por ejemplo un acrilato funcional glicidilo, con un ácido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo ácido metacrílico o ácido acrílico o los monoésteres de ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico o ácido mesacónico.
- También, la insaturación reactiva se puede conectar a un grupo lateral sobre la resina, al hacer reaccionar un grupo pendiente funcional hidroxilo en la resina, por ejemplo un acrilato funcional hidroxilo, con un ácido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo ácido metacrílico o ácido acrílico o un anhídrido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo los anhídridos de ácido itacónico, ácido maleico o ácido citracónico.
- También es posible conectar la insaturación reactiva con el terminal (o terminales) de la resina, por ejemplo al hacer reaccionar un grupo terminal funcional amina, funcional epóxido o funcional hidroxilo con un ácido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido mesacónico o los monoésteres de los mismos, ácido metacrílico o ácido acrílico. Así, una resina que tiene un grupo terminal hidroxilo, amina o glicidilo se puede hacer reaccionar con tales ácidos carboxílicos.
- También, o alternativamente, las resinas funcionales hidroxilo o amina se pueden modificar con compuestos funcionales hidroxilo que contienen una insaturación reactiva por medio de la reacción con un diisocianato que forma

enlaces uretano y/o urea. Esta modificación se puede hacer en los grupos hidroxilo pendiente o en los grupos hidroxilo terminales.

Algunas veces también una cantidad pequeña del inhibidor está presente durante la esterificación para evitar la pérdida de insaturaciones debido a la presencia posible de peróxidos en glicoles y la inestabilidad debido a las temperaturas de esterificación.

El peso por insaturación (WPU) de la resina como se determina utilizando  $^1\text{H}$  RMN es menos de 1500, por ejemplo menos de 1150 o menos de 1100 o menos de 1000 g/mol y más de 250 g/mol, por ejemplo más de 500 g/mol.

El WPU por ejemplo se puede determinar utilizando  $^1\text{H}$ -RMN, por ejemplo como se describe en Journal of Applied Polymer Science, Vol. 23, 1979, p. 25-38, o mediante el método como se describe aquí en la sección experimental. En el método de la sección experimental, el peso por saturación (WPU) se determina por medio de  $^1\text{H}$ -RMN en un espectrómetro de RMN 300 MHz Varian utilizando pirazina como patrón interno, o el WPU se determina teóricamente al dividir el Mn mediante la cantidad de insaturaciones cuando se agrega durante la síntesis de la resina y/o el co-reticulador.

En el caso de una resina amorfa, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la resina es preferiblemente por lo menos  $20^\circ\text{C}$ , más preferiblemente por lo menos  $25^\circ\text{C}$ . Preferiblemente, la resina es un poliéster que tiene una  $T_g$  de por lo menos 40, preferiblemente por lo menos  $45^\circ\text{C}$  y/o una  $T_g$  de como máximo  $65^\circ\text{C}$ , preferiblemente como máximo  $60^\circ\text{C}$ , por ejemplo como máximo  $55^\circ\text{C}$  o como máximo  $50^\circ\text{C}$ .

La cantidad de grupos ácidos en una resina se determina mediante titulación de los grupos de ácido/anhídrido mediante KOH. La cantidad de grupos ácidos se expresa como el valor de ácido (AV) en mg KOH/g de resina.

La cantidad de grupos hidroxilo en una resina se determina mediante la titulación de los grupos hidroxilo con anhídrido acético y la retrotitulación con KOH. La cantidad de grupos hidroxilo se expresa como el valor de hidroxilo (valor OH u OHV) en mg de KOH utilizado por g de resina.

Una resina se clasifica como ácido funcional en el caso que el valor de hidroxilo sea menor del valor del ácido. En el caso en que se desee una resina funcional carboxílica, el valor de hidroxilo de la resina está usualmente por debajo de 10 mg de KOH por g de resina.

Una resina se clasifica como hidroxifuncional en el caso en el que el valor del ácido sea menor que el valor del hidroxilo. En el caso en que se desee la resina funcional hidroxilo, el valor de ácido de la resina está usualmente por debajo de 10 mg de KOH por g de resina.

El valor de hidroxilo de la resina en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención está usualmente en el rango de 0 a 70 mg de KOH por g de resina.

Se desea tener un poliéster, con un valor de ácido de menos de 10, preferiblemente menos de 5 mg de KOH por g de resina en el caso de que se utilice un co-reticulador viniléter o viniléster en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención. En el caso en el que se utilice un co-reticulador diferente a un viniléter o un viniléster, el valor de ácido del poliéster puede variar de 0 a 250, por ejemplo de 0 a 60 mg de KOH por g de la resina.

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

En la composición de recubrimiento en polvo también está presente un co-reticulador. Co-reticulador significa un compuesto que tiene dobles enlaces carbono-carbono que pueden reaccionar con las insaturaciones reactivas (los dobles enlaces carbono-carbono conectados directamente a un grupo removedor de electrones) de la resina.

El co-reticulador para su uso en la composición de la presente invención se selecciona del grupo de viniléteres, vinilésteres, vinilamidas, itaconatos, enaminas y mezclas de los mismos, preferiblemente del grupo de viniléteres, vinilésteres y mezclas de los mismos.

Un viniléter es un monómero, oligómero o polímero que tiene una porción viniléter (ver fórmula (2) en la Tabla 1). El co-reticulador en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención es por ejemplo un viniléter. Ejemplos de viniléteres líquidos incluyen viniléteres mono (alcohol) funcionalizados, por ejemplo etil viniléter, 4-hidroxibutil viniléter, 2-hidroxietil viniléter, dietilenglicol monovinil éter o 4-(hidroximetil) ciclohexil metil vinil éter (1,4-ciclohexanodimetanol vinil éter); viniléteres di alcohol funcionalizados, tal como por ejemplo butanodiol diviniléter, dietilenglicol diviniléter, trietilenglicol diviniléter, tetraetilenglicol diviniléter, poli-TH® 290-diviniléter, hexanodiol diviniléter, 1,4-ciclohexanodimetanol diviniléter; viniléteres tri alcohol funcionalizados, por ejemplo trimetilol propano triviniléter, 1,2,4-trivinilciclohexano; y viniléteres mono amino funcionales, por ejemplo 3-amino propil vinil éter.

Por ejemplo, se puede preparar un viniléter a partir de un dimetiléster y un viniléter hidroxifuncional bajo la formación de un vinileteréster.

5 Ejemplos de vinil éteres semicristalinos o amorfos incluyen viniléter uretanos, viniléter poliéster uretanos, viniléter ureas y viniléter poliéster ureas. La parte de poliéster de un viniléter poliéster uretano es generalmente un producto de policondensación de polialcoholes y ácidos policarboxílicos y pueden tener los mismos monómeros y se pueden sintetizar análogos a las síntesis de los poliésteres como se describió anteriormente. La parte de poliéster del viniléter poliéster uretano se puede estar saturada o insaturada y puede ser similar a la resina.

10 Con el fin de preparar un viniléter uretano, se puede hacer reaccionar isocianato con un viniléter hidroxifuncional y/o un polialcohol. Para preparar un viniléter poliéster uretano, se puede hacer reaccionar un isocianato con un viniléter hidroxifuncional y un poliéster hidroxifuncional (por ejemplo un poliéster como se describió anteriormente). Estas reacciones son reacciones conocidas generalmente como de poliadición, habituales de un (poli)isocianato con un (poli)alcohol en presencia de, si se necesita, un catalizador y otros aditivos. Algunos ejemplos de catalizadores, otros aditivos, polialcoholes e isocianatos se dan aquí (ver por ejemplo la parte en poliuretanos).

15 Ejemplos de viniléteres también incluyen vinileterpoliésteres, que se pueden preparar por ejemplo a partir de poliésteres funcionales de ácido (por ejemplo como se ejemplifica aquí) con viniléteres hidroxifuncionales (por ejemplo como se ejemplifica aquí). Por supuesto, también es posible preparar vinileterpoliésteres por medio de transesterificación de poliésteres hidroxifuncionales o alquifuncionales con viniléteres hidroxifuncionales.

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

Una vinilamida es un monómero, oligómero o polímero que tiene una porción vinilamida (ver fórmula (4) en la Tabla 1).

30 Un itaconato es un monómero, oligómero o polímero que tiene una porción itaconato (ver fórmula (5) en la Tabla 1). Ejemplos de itaconatos líquidos incluyen dietilitaconato, dibutilitaconato. Ejemplos de itaconatos sólidos incluyen dimetilitaconato. Ejemplos de itaconatos amorfos son como se dio anteriormente (ver por ejemplo la parte en una resina modificada con monoésteres de ácido itacónico o ácido itacónico). Debido a que se pueden polimerizar las resinas que contienen insaturaciones con base en ácido itacónico, una resina que contiene insaturaciones basadas en ácido itacónico se puede utilizar en combinación con un oligómero o polímero que contiene insaturaciones basadas en ácido itacónico como co-reticulador.

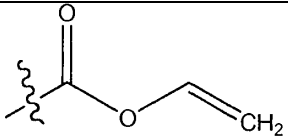
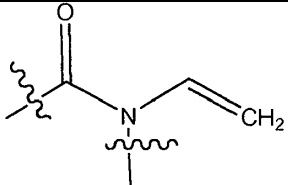
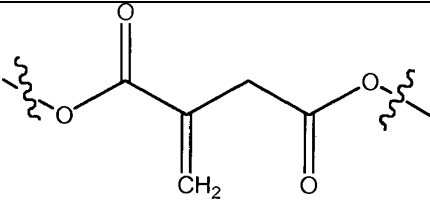
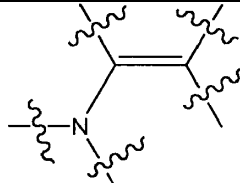
Una enamina es un monómero, oligómero o polímero que tiene una porción enamina (ver fórmula (6) en la Tabla 1).

Como se define aquí, un monómero tiene un Mn por debajo de 500 Da, un oligómero tiene un Mn por debajo de 1.500 Da y un polímero tiene un Mn de por lo menos 1.500 Da.

40 Tabla 1. El co-reticulador para uso en la composición de la presente invención, se selecciona del grupo de monómeros, oligómeros o polímeros que comprenden una o más de las siguientes porciones: porciones de viniléter, viniléster, vinil amida, itaconato y/o enamina. Los puntos de unión de las porciones se indican con



Fórmula de la estructura	Nombre
<p style="text-align: center;">(2)</p>	viniléter

 <p>(3)</p>	viniléster
 <p>(4)</p>	vinilamida
 <p>(5)</p>	itaconato
 <p>(6)</p>	enamina

- 5 En el caso de que los enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo removedor de electrones en la resina sean capaces de reaccionar con la propia resina (es decir la resina es homopolimerizable) como puede ser el caso para algunas resinas que contienen porciones itaconato, la resina y el co-reticulador pueden contener las mismas porciones.
- 10 En el caso de que la resina sea incapaz de homopolimerizarse, es necesario que esté presente un co-reticulador separado para obtener el curado. Para evitar dudas, dentro de la estructura de la invención, una resina se puede homopolimerizar si las insaturaciones reactivas en las resinas son capaces de reaccionar entre sí tras el inicio del radical mediante el iniciador del radical.
- 15 El co-reticulador separado puede ser (semi-)cristalino o amorfo. También, se puede utilizar un co-reticulador líquido. Preferiblemente, el co-reticulador no es volátil en las temperaturas y presiones utilizadas cuando se procesa, aplica y almacena la composición de recubrimiento en polvo.
- El peso por insaturación del co-reticulador cuando se determina utilizando  $^1\text{H}$  RMN es preferiblemente menor que 870, por ejemplo menor que 650 g/mol, por ejemplo menor que 630 g/mol y mayor que 150 g/mol. El Mn del co-reticulador no es crítico y puede variar entre rangos amplios, por ejemplo el Mn puede estar entre 100 y 20.000 Da.
- 20 La cantidad de co-reticulador utilizado en la composición de recubrimiento en polvo no es en principio crítica, especialmente si se utiliza una resina homopolimerizable. En el caso de que la resina no sea capaz de llevar a cabo la homopolimerización, por ejemplo, la relación molar de las insaturaciones en el co-reticulador y las insaturaciones en la resina puede estar entre 9:1 y 1:9, preferiblemente entre 2:1 y 1:2. Por ejemplo, se pueden utilizar cantidades aproximadas equimolares de insaturaciones del co-reticulador y la resina.
- Con el fin de potenciar más la estabilidad en el almacenamiento de la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención, se pueden agregar uno o más inhibidores al sistema de iniciación o se pueden agregar a la resina, por ejemplo, durante la síntesis de la resina. Por lo tanto, la invención también se refiere a una composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la presente invención que comprende adicionalmente un inhibidor.
- 25 Ejemplos de inhibidores incluyen compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles, fenotiazinas, hidroquinonas, benzoquinonas o mezclas de los mismos. Preferiblemente, están presentes en el recubrimiento en polvo de la invención radicales estables, catecoles, fenotiazinas, hidroquinonas, benzoquinonas o mezclas de los mismos.



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

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

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

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

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

15 Otros inhibidores adecuados por ejemplo se pueden seleccionar del grupo de una N-nitrosufenilhidroxilamina complejada con aluminio, una dietilhidroxilamina y una fenotiazina.

También es posible utilizar una mezcla de inhibidores (los mencionados anteriormente). Preferiblemente, el inhibidor es una hidroquinona, preferiblemente una hidroquinona sustituida, más preferiblemente una hidroquinona sustituida con un alquilo en la posición 2; o un catecol, más preferiblemente, el inhibidor es una hidroquinona.

20 La preparación de las composiciones de recubrimiento en polvo se describe por Misev en "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (p. 224-300; 1991, John Wiley).

Una forma común para preparar una composición de recubrimiento en polvo es mezclar los componentes pesados separadamente en una premezcladora, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en un amasador, preferiblemente en un extrusor para obtener un extrusado, enfriar el extrusado obtenido hasta que se solidifica y triturar en gránulos u hojuelas que se muelen para reducir el tamaño de partícula seguido por la clasificación apropiada para obtener una composición de recubrimiento en polvo del tamaño de partícula correcto. Por lo tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención que comprende las etapas de:

- a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento en polvo para obtener una premezcla
- 30 b. calentar la premezcla obtenida, preferiblemente en un extrusor, para obtener un extrusado
- c. enfriar el extrusado obtenido para obtener un extrusado solidificado y
- d. romper el extrusado solidificado obtenido en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento en polvo.

35 Preferiblemente, la premezcla se calienta a una temperatura por lo menos 5°C, más preferiblemente por lo menos 10°C por debajo de la temperatura a la que se pretende curar la composición de recubrimiento en polvo. Si se calienta la premezcla en un extrusor, se prefiere utilizar un control de temperatura con el fin de evitar temperaturas demasiado altas que pueden conducir al curado de la composición de recubrimiento en polvo en el extrusor.

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

- 40 1) aplicar una composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención a un sustrato (de tal manera que el sustrato se recubre parcial o completamente con un recubrimiento).
- 2) calentar el sustrato (parcial o completamente recubierto obtenido) (durante tal tiempo y a tal temperatura de tal manera que el recubrimiento por lo menos se cura parcialmente).

45 La composición de recubrimiento en polvo de la presente invención se puede aplicar utilizando las técnicas conocidas por las personas expertas en la técnica, por ejemplo utilizando rociado electrostático o lecho fluidizado electrostático.

Se puede hacer el calentamiento del sustrato utilizando métodos convencionales, tal como con un horno de convección y/o con una lámpara con una lámpara (N)IR. Aún se puede utilizar equipo de microondas para calentar el sustrato.

El tiempo durante el cual el recubrimiento por lo menos se cura parcialmente está preferiblemente por debajo de 60 minutos y usualmente por encima de 1 minuto en el caso de que se utilice un horno de convección para calentar el recubrimiento. Más preferiblemente, el tiempo de curado está por debajo de 40 minutos en el caso de que se utilice el horno de convección para calentar el recubrimiento.

5 La temperatura a la cual se cura el recubrimiento está preferiblemente por debajo de 130°C y usualmente por encima de 60°C. Preferiblemente, la temperatura de curado es menor que 120°C, más preferiblemente menor que 110°C, más preferiblemente menor que 100°C, más preferiblemente menor que 95°C. Preferiblemente, la temperatura de curado es por lo menos 65°C, más preferiblemente 70°C, aún más preferiblemente por lo menos 75°C.

10 La composición de recubrimiento en polvo de la presente invención puede contener opcionalmente los aditivos usuales, tal como por ejemplo cargas/pigmentos, agentes de desgasificación, agentes de flujo, o estabilizadores (luz). Ejemplos de agentes de flujo incluyen Byk® 361 N. Ejemplos de cargas/pigmentos adecuados incluyen óxidos, silicatos, carbonatos o sulfatos de metales. Ejemplos de estabilizadores adecuados incluyen estabilizadores de UV, tal como por ejemplo fosfonitos, tioéteres o HALS (estabilizadores de luz de amina impedida). Ejemplos de agentes de desgasificación incluyen benzoína y ciclohexano dimetanol bisbenzoato. También se pueden agregar otros aditivos, tal como aditivos para mejorar la capacidad de tribocarga.

En otro aspecto, la invención se refiere a un sustrato que se recubre completamente o parcialmente con un recubrimiento en polvo con base en la composición de recubrimiento en polvo curable con calor de acuerdo con la presente invención.

20 En una realización de la invención el sustrato no es sustrato sensible al calor, por ejemplo cristal, cerámica, tablero de cemento de fibra, o metal, por ejemplo aluminio, cobre o acero. En otra realización de la invención, el sustrato es un sustrato sensible al calor. Por lo tanto, la invención también se refiere al uso de una composición de recubrimiento en polvo de la invención para recubrir un sustrato sensible al calor, preferiblemente madera.

25 Los sustratos sensibles al calor incluyen sustratos de plástico, sustratos de madera, por ejemplo madera sólida, tal como por ejemplo: madera dura, madera blanda, contrachapado; chapado, tableros de partícula, tablero de fibra de baja densidad, tablero de fibra de densidad media y tablero de fibra de alta densidad, laminados de madera OSB (tableros de fibra orientada), madera aglomerada y otro sustrato en el que la madera es un constituyente importante, tal como por ejemplo sustratos de madera recubiertos por lámina, madera construida por ingeniería, madera modificada con plástico, sustratos de plástico o compuestos plásticos de madera (WPC); los sustratos con fibras celulósicas, por ejemplo sustratos de cartón o sustratos de papel; sustratos de cuero y textiles.

30 Otros sustratos sensibles al calor incluyen objetos que son una combinación de un sustrato de metal con una parte sensible al calor, tal como mangueras de plástico, partes de metal pesado, tiras, por ejemplo estructuras de aluminio con tiras para calor.

35 Ejemplos de sustratos de plástico incluyen composiciones con base en poliéster insaturado, ABS (acrilonitrilo butadieno estireno), resinas de melamina-formaldehído, policarbonato, polietileno, polipropileno, monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), olefina termoplástica (TPO), poliuretano (PU), óxido de polipropileno (PPO), óxido de polietileno (PEO), polietileno tereftalato y nailon, por ejemplo poliamida 6,6 y combinaciones de los mismos, por ejemplo policarbonato-ABS.

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

En otro aspecto, la invención se refiere al uso de una composición de acuerdo con la invención para recubrir completa o parcialmente un sustrato.

45 También, la invención se refiere al uso de una composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención como una capa de colorante, de imprimación o de recubrimiento superior.

50 Los mercados de recubrimiento de madera específicos en donde se puede utilizar la composición de recubrimiento en polvo de la invención incluyen muebles domésticos, tal como mesas, sillas, gabinetes, mobiliario para habitaciones y baños, mobiliario de oficina, mobiliario por contrato tal como mobiliarios para niños y para colegios, mobiliarios para hospitales, mobiliarios para restaurantes y hoteles, armarios y mobiliarios para cocinas, paneles (planos) para diseños de interiores, ventanas y puertas interiores y exteriores, marcos para ventanas interiores y exteriores y marcos para puertas, cerramientos exteriores e interiores y suelos de madera.

55 Los mercados de recubrimiento de plástico específicos en donde se puede utilizar la composición de recubrimiento en polvo de la invención incluyen aplicaciones para automoción, tal como partes interiores para autos, recubrimientos para ruedas, parachoques, partes para bajo el capó, etc., suelos flexibles, productos deportivos, cosméticos, aplicaciones audio-visuales, tal como conjuntos de TV, carcasas para ordenadores, teléfonos, aparatos domésticos y antenas parabólicas.

En una realización especial, la invención se refiere al uso de una composición de recubrimiento en polvo de la invención para recubrir un sustrato sensible al calor, preferiblemente madera.

## EJEMPLOS

La invención se explica más detalle con referencia a los siguientes ejemplos.

### 5 Sección experimental

Síntesis y aplicación del recubrimiento en polvo

Tabla 2: Sustancias químicas

Nombre químico	Nombre comercial	Descripción o uso
Neopentilglicol		Monómero
Trimetilol propano		Monómero
bis-fenol A hidrogenado		Monómero
Ácido tereftálico		Monómero
Ácido isoftálico		Monómero
Ácido fumárico		Monómero
Hidroxilbutilviniléter		Monómero
Diisocianato de isoforona		Monómero
Carbonato de etileno		Monómero
Peróxido de dilauroilo	Laurox® S de Akzo Nobel	Iniciador
Peróxido de dibenzoilo (BPO)	Luperox® A75 de Arkema	Iniciador
Peroxibenzoato de terc-butilo	Trigonox® C de Akzo Nobel	Iniciador
Peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo	Trigonox® 21-S de AkzoNobel	Iniciador
Terc-butil hidroquinona		Inhibidor
bis(2-etilhexanoato) de cobalto, también conocido como octanoato de cobalto	COMMENT® Cobalt Octanoate de De Monchy International B.V.	Acelerador
	Byk® -361 N de Byk	Agente de flujo

Síntesis de resinas: Procedimiento general

- 10 Las sustancias químicas utilizadas en los siguientes ejemplos se describen en la tabla 2.

Síntesis de resina (resina A)

- 15 Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, se llena con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se enumera en la Tabla 3. Luego se aplica agitación y se pasa un flujo de nitrógeno ligero sobre la mezcla de reacción mientras que la temperatura se eleva a 220°C. Posteriormente, para la segunda etapa el ácido fumárico junto con una cantidad pequeña de inhibidor de radical se agrega a una temperatura de 180°C seguido por esterificación a 220°C. Cuando se alcanza un valor de ácido de menos de aproximadamente 15 mg de KOH/g de resina, la mezcla de reacción se enfría a 205°C. La tercera etapa de la preparación de poliéster se lleva a cabo bajo presión reducida a 205°C hasta que se alcanza un valor de ácido de aproximadamente 5 mg de KOH/g de resina. El valor de ácido de la resina se se hizo disminuir aún más por medio de la reacción de los grupos de ácido restantes de la resina con un etileno carbonato. La cantidad utilizada es dependiente del valor del ácido antes de la adición.
- 20

Análisis de resina y co-reticulador.

Se llevan a cabo mediciones de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) (punto de inflexión) y mediciones de la temperatura de fusión por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un Mettler Toledo, TA DSC821, en atmósfera de N<sub>2</sub> y a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Se llevan a cabo mediciones de viscosidad a 160°C, en un aparato Rheometric Scientific CT 5 (Rm 265) (Mettler Toledo). Se utiliza un huso de 30 mm. La velocidad de cizallamiento aplicada es 70 s<sup>-1</sup>. Los valores de ácido e hidroxilo de las resinas se determinan volumétricamente de acuerdo con ISO 2114-2000 e ISO 4629-1978, respectivamente.

Se determina el peso por saturación (WPU) por medio de <sup>1</sup>H-RMN en un espectrómetro de RMN 300 MHz Varian utilizando pirazina como patrón interno. Se analiza en total el espectro registrado con el software ACD y se calculan las áreas pico de todos los picos.

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

$$WPU = \left[ \frac{W_{pir}}{W_{resina}} \frac{1}{MW_{pir}} \frac{A_{C=C} / N_{C=C}}{A_{pir} / N_{pir}} \right]^{-1}$$

W<sub>pir</sub> y W<sub>resina</sub> son pesos de pirazina (es patrón interno) y resina, respectivamente, expresados en las mismas unidades. El MW<sub>pir</sub> es peso molecular de pirazina (= 80 g/mol). A<sub>C=C</sub> es el área del pico para los hidrógenos adheridos a los enlaces dobles carbono-carbono de las insaturaciones reactivas (componente C=C) en la resina; N<sub>C=C</sub> es el número de hidrógenos de ese componente particular C=C. El A<sub>pir</sub> es el área del pico para la pirazina y N<sub>pir</sub> es el número de hidrógenos (= 4).

Análisis de composición de recubrimiento en polvo

La medida del análisis térmico de la composición de recubrimiento en polvo inicial y almacenada (2 meses a 25 °C o 72 horas a 40 °C) se llevó a cabo mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un aparato DSC Q2000 de TA Instruments en una atmósfera de N<sub>2</sub>.

Se utilizó una muestra de una composición de recubrimiento en polvo de aproximadamente 5-10 mg. La muestra se estabilizó primero a 0 °C (2 minutos), a continuación se calentó a 5 °C/min hasta 200 °C. Se calcularon la temperatura de comienzo y la temperatura máxima con el software de análisis adjunto de TA Instruments.

Tabla 3 Síntesis y propiedades de las resinas utilizadas

Resina nº	A
Monómeros	Cantidad (% en moles)
Neopentilglicol	47,9
Trimetilol propano	3,7
Ácido tereftálico	37,5
Ácido fumárico	10,9
Carbonato de etileno	X
Caracterización de la resina	
Peso por insaturación (WPU) (teórico)	1028
Peso por insaturación (WPU) (medido con RMN)	1130
Mn (teórico)	2723
Valor de hidroxilo (mg de KOH/g)	42,7
Valor de ácido (mg de KOH/g)	3,1
T <sub>g</sub> (°C)	46,5
Viscosidad a 160°C (Pa.s)	21,2

Síntesis de co-reticuladores a base de viniléteres: Procedimiento general

Método para determinar la presencia de NCO libre.

Se registra un espectro FT-IR en un aparato Varian Excalibur equipado con accesorios ATR (Golden Gate). Un pico característico para el NCO libre se puede encontrar a  $2250\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de un pico en esta posición se refiere a grupos NCO libres.

5 Síntesis de co-reticulador (I)

Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, se llena con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes, ácido isoftálico) como se enumera en la tabla 4. Luego se aplica agitación y se pasa un flujo de nitrógeno ligero sobre la mezcla de reacción mientras que la temperatura se eleva a  $220^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, para la segunda etapa un viniléter como se enumera en la tabla 4 y un catalizador de estaño se agregan a una temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente, un isocianato como se enumera en la tabla 4 se dosifica de tal manera que la mezcla de reacción se mantiene por debajo de  $120^{\circ}\text{C}$  durante la adición. Después de dosificar todo el isocianato, la temperatura se mantiene o se ajusta a  $120^{\circ}\text{C}$  y se mantiene en esta temperatura durante aproximadamente media hora. Luego, se agrega n-butanol hasta que todo el NCO libre ha reaccionado (medido utilizando FT-IR como se describió anteriormente). La temperatura se mantiene a  $120^{\circ}\text{C}$  y se aplica vacío  $0,102\text{ kg/cm}^2$  (0,1 bares) para remover todos los volátiles. Después de vacío se descarga el contenido del recipiente.

Tabla 4. Síntesis y propiedades del co-reticulador

Co-reticulador	I
Tipo	Viniléter uretano
	Cantidad (% en moles)
Hidroxil butil vinil éter	28,5
diisocianato de isoforona	28,5
Bisfenol A hidrogenado	14,3
Neopentilglicol	14,3
Ácido isoftálico	14,3
Caracterización del co-reticulador	
Mn (teórico)	1152
Peso por insaturación en g/mol (WPU) (teórico)	576
Peso por insaturación en g/mol (WPU) (determinado usando $^1\text{H}$ RMN)	623
Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )	$41^{\circ}\text{C}$
Valor de hidroxilo (mg de KOH/g)	1,0
Valor de ácido (mg de KOH/g)	0,5
Viscosidad a $160^{\circ}\text{C}$ (Pa.s)	3,9

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

20 Las composiciones de la composición de recubrimiento en polvo ensayadas se dan en las tablas adelante. Los componentes se extruyen a  $60^{\circ}\text{C}$  utilizando un extrusor de de doble tornillo Prism (200 rpm, torque  $> 90\%$ ). El extrusado se muele y se tamiza; las fracciones de tamizado más pequeñas de 90 micrómetros ( $1\text{ micrómetro} = 1\text{ }\mu\text{m} = 1 \times 10^{-6}\text{ m}$ ) se utilizan como una composición de recubrimiento en polvo. Las composiciones de recubrimiento en polvo se aplican con pistola de pulverización de aplicación de polvo en corona en un panel de aluminio ALQ y se cura en varias temperaturas durante 15 minutos en un horno de convección (Heraeus UT 6120). El grosor de la capa de recubrimiento aplicada es aproximadamente  $60\text{ }\mu\text{m}$ .

Preparación de la composición de recubrimiento en polvo

La relación resina:co-reticulador se escoge 3:2 en base a moles de insaturación. La cantidad de iniciador en el sistema de iniciación térmico se basa en el peso total del sistema de resina (por ejemplo x mol iniciador por kg del

sistema de resina). La cantidad de inhibidor en el sistema de iniciación se basa en el peso total del sistema de resina. La cantidad de acelerador en el sistema de iniciación se basa en el peso total del sistema de resina (por ejemplo x mol de acelerador por kg de sistema de resina). La cantidad de agente de flujo se calcula en % en peso de la composición de recubrimiento en polvo total. En todas las composiciones de recubrimiento en polvo se utilizó el agente de flujo al 0,8% en peso, a menos que se describa de forma diferente.

5

Flujo de la composición de recubrimiento en polvo

Las características de flujo (flujo) de las composiciones de recubrimiento en polvo en el sustrato se pueden determinar comparando el flujo del recubrimiento con paneles de Flujo de Recubrimiento en Polvo PCI (Paneles de Prueba ACT Inc.) con un grosor de recubrimiento de aproximadamente 60 µm. El índice de flujo es de 1 a 10, representando 1 el recubrimiento más robusto y representando 10 el recubrimiento con el mejor flujo.

10

**Ejemplo 1 y experimento comparativo A**

Tabla 5 Flujo y estabilidad de la composición de recubrimiento en polvo después de su almacenamiento durante 2 meses a 25 °C

Exp. nº	ejemplo comparativo A.1	1.1	1.2
Resina	A	A	A
Co-reticulador	I	I	I
Sistema de iniciación			
Iniciador	Trigonox® C 92,0 mmol/kg	Luperox® A75 92,0 mmol/kg	Laurox® S 92,0 mmol/kg
Nombre químico	Peroxibenzoato de terc-butilo	Peróxido de dibenzoilo	Peróxido de dilauroilo
Inhibidor	Terc-butil hidroquinona 500 ppm	Terc-butil hidroquinona 500 ppm	Terc-butil hidroquinona 500 ppm
Acelerador	Co 3,0 mmol/kg	Co 3,0 mmol/kg	Co 3,0 mmol/kg
Extrusión	Bien	Bien	Bien
Flujo (escala PCI)	2	2	1
Flujo Después de 2 meses	0	2	1
Temperatura de comienzo inicial (° C)	107,7	111,6	100,2
Temperatura máxima inicial (°C)	111,8	122,1	106,5
Temperatura de comienzo después de 2 meses a 25 °C (° C)	92,9	116,8	101,7
Temperatura máxima después de 2 meses a 25 °C (° C)	98,3	125,8	108,4

Los ejemplos 1.1 y 1.2 y el ejemplo comparativo A.1 demuestran claramente el uso beneficioso de los peróxidos de acuerdo con la invención respecto a su estabilidad química en el almacenamiento tal como se puede apreciar a partir del descenso en el flujo después del almacenamiento de la composición de recubrimiento en polvo.

5 Además, estos experimentos indican que se puede utilizar la DSC para evaluar fácilmente la estabilidad en el almacenamiento y el flujo. En caso de que la temperatura de comienzo/máxima del curado permanezca inalterada o aumente el flujo permanece inalterado o aumenta, mientras que en caso de que la temperatura de comienzo/máxima disminuya el flujo también disminuye.

10 Con el fin de evaluar el efecto de las características de flujo utilizando cantidades mínimas de las formulaciones de recubrimiento en polvo, se empleó esta metodología de DSC en las muestras almacenadas 40 °C tal como se representa en la tabla 6 y 7.

### Ejemplo 2

Tabla 6 Estabilidad de la composición de recubrimiento en polvo después de 72 horas a 40 °C

Exp. nº	ejemplo comparativo A.2	2.1	2.2
Resina	A	A	A
Co-reticulador	I	I	I
Sistema de iniciación			
Iniciador	Trigonox® C 92,0 mmol/kg	Luperox® A75 92,0 mmol/kg	Laurox® S 92,0 mmol/kg
Nombre químico	Peroxibenzoato de terc-butilo	Peróxido de dibenzoílo	Peróxido de dilauroílo
Inhibidor	Terc-butil hidroquinona 500 ppm	Terc-butil hidroquinona 500 ppm	Terc-butil hidroquinona 500 ppm
Acelerador	Co 3,0 mmol/kg	Co 3,0 mmol/kg	Co 3,0 mmol/kg
Extrusión	Bien	Bien	Bien
Temperatura de comienzo inicial (° C)	107,7	111,6	100,2
Temperatura máxima inicial (°C)	111,8	122,1	106,5
Temperatura de comienzo después de 72 horas a 40 °C (° C)	91,2	114,2	101,5
Temperatura máxima después de 72 horas a 40 °C (° C)	97,3	123,8	108,9

15 Como se puede observar claramente a partir de los datos de la tabla 6 después del almacenamiento a 40 °C el flujo que emplea los peróxidos de acuerdo con la invención sigue siendo bueno tal como lo indican los datos de DSC mientras que 40 °C se observa un deterioro adicional de las características de flujo. Compare con esta finalidad los ejemplos 2.1 y 2.2 (la temperatura de comienzo/máxima por DSC permanece inalterada o aumenta) con el experimento comparativo A.2 (la temperatura de comienzo/máxima por DSC disminuye).

### Ejemplo 3

Tabla 7 Estabilidad de las composiciones de recubrimiento en polvo que comprenden Luperox A75 después de 72 horas a 40 °C

Exp. nº	3.1	3.2	3.3	3.4
Resina	A	A	A	A
Co-reticulador	I	I	I	I
Sistema de iniciación				
Iniciador	Luperox® A75 92,0 mmol/kg	Luperox® A75 92,0 mmol/kg	Luperox® A75 92,0 mmol/kg	Luperox® A75 92,0 mmol/kg
Nombre químico	Peróxido de dibenzoílo	Peróxido de dibenzoílo	Peróxido de dibenzoílo	Peróxido de dibenzoílo
Inhibidor	Terc-butil hidroquinona  500 ppm	-	Terc-butil hidroquinona  500 ppm	-
Acelerador	Co  3,0 mmol/kg	Co  3,0 mmol/kg	-	-
Extrusión	Bien	Bien	Bien	Bien
Temperatura de comienzo inicial (° C)	111,6	96,0	111,0	96,3
Temperatura máxima inicial (°C)	122,1	122,5	121,4	121,3
Temperatura de comienzo después de 72 horas a 40 °C (° C)	114,2	98,3	113,8	98,5
Temperatura máxima después de 72 horas a 40 °C (° C)	123,8	124,0	123,1	122,0

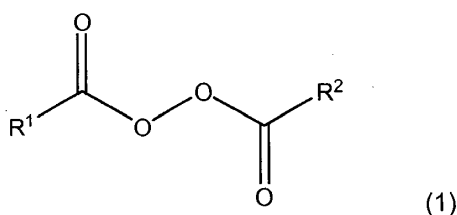
- 5 Éstos ejemplos muestran claramente que la presencia de un catalizador de metal de transición (el acelerador) no influencia las características de flujo después del curado (ejemplo 3.4 vs. 3.2, donde las temperaturas máxima/de comienzo permanecen inalteradas). Además, estos ejemplos demuestran el efecto positivo en las características de flujo cuando se emplea un inhibidor de tipo hidroquinona (3.1 vs. 3.2 y 3.3 vs 3.4 ya que las temperaturas máxima/de comienzo superiores indican un mejor flujo).



## REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento en polvo curable con calor de un componente, que comprende:

- 5 - una resina que contiene insaturaciones reactivas en donde todas dichas insaturaciones reactivas son enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo removedor de electrones, y en donde la resina tiene un peso por insaturación (WPU) como se determina usando  $^1\text{H-RMN}$  mayor que 250 y menor que 1500 g/mol, y en donde la resina es un poliéster, y
- un co-reticulador seleccionado del grupo de viniléteres, vinilésteres, vinilamidas, itaconatos, enaminas, vinilureas y mezclas de los mismos, y en donde el co-reticulador tiene un peso por insaturación (WPU) como se determina usando  $^1\text{H-RMN}$  mayor que 150 y menor que 870 g/mol, y
- 10 - un sistema de iniciación térmico que comprende un peróxido seleccionado del grupo de compuestos representados por la fórmula (1)



- 15 en donde  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  cada uno representa independientemente un alquilo de 1 a 30 átomos de C sustituido opcionalmente, en donde los 1 a 30 átomos de C no incluyen los átomos de C de los sustituyentes o un arilo de 6 a 18 átomos de C sustituido opcionalmente, en donde los 6 a 18 átomos de C no incluyen los átomos de C de los sustituyentes y en donde la cantidad del peróxido se selecciona de manera que cuando la composición de recubrimiento en polvo se aplica a un sustrato y se cura a una temperatura de 130 °C durante 20 minutos, el recubrimiento resultante resiste al menos 50 frotamientos dobles de acetona.

2. La composición según la reivindicación 1, en donde el peróxido es peróxido de benzoilo o peróxido de lauroílo.

- 20 3. La composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el co-reticulador se selecciona del grupo de viniléteres, vinilésteres, y mezclas de los mismos.

4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la composición comprende adicionalmente un inhibidor.

- 25 5. La composición según la reivindicación 4, en donde el inhibidor se selecciona del grupo de radicales estables, catecoles, fenotiazinas, hidroquinonas, benzoquinonas o mezclas de los mismos.

6. La composición según la reivindicación 4, en donde el inhibidor es una hidroquinona o un catecol o una mezcla de los mismos.

- 30 7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde cuando la composición de recubrimiento en polvo se aplica a un sustrato y se cura a una temperatura de 130°C durante 20 minutos, el recubrimiento resultante resiste por lo menos 70 frotamientos dobles de acetona.

8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde cuando la composición de recubrimiento en polvo se aplica a un sustrato y se cura a una temperatura de 130°C durante 20 minutos, el recubrimiento resultante resiste por lo menos 100 frotamientos dobles de acetona.

- 35 9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la viscosidad de la resina está en el rango de 2 a 30 Pa.s según se mide a 160°C usando un huso de 30 mm a una velocidad de cizallamiento aplicada de 70  $\text{s}^{-1}$ .

10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la resina es amorfa.

11. La composición según la reivindicación 10, en donde la resina tiene una temperatura de transición vítrea de por lo menos 20°C según se mide vía DSC a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

- 40 12. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la resina tiene una temperatura de transición vítrea de por lo menos 40°C según se mide vía DSC a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

13. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la resina tiene una temperatura de transición vítrea de por lo menos 40°C y de como máximo 65°C según se mide vía DSC a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

14. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde la resina tiene un peso molecular medio numérico (Mn) en el rango de 1500 a 8000 Da.
15. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde la resina tiene un peso por insaturación (WPU) según se determina usando <sup>1</sup>H-RMN mayor que 250 y menor que 1150 g/mol.
- 5 16. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde la resina tiene un peso por insaturación (WPU) según se determina usando <sup>1</sup>H-RMN mayor que 500 y menor que 1500 g/mol.
17. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde la resina tiene un peso por insaturación (WPU) según se determina usando <sup>1</sup>H-RMN mayor que 500 y menor que 1150 g/mol.
- 10 18. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en donde el co-reticulador tiene un peso por insaturación (WPU) según se determina usando <sup>1</sup>H-RMN mayor que 150 y menor que 650 g/mol.
19. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18, en donde las insaturaciones reactivas de la resina se basan en ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido acrílico y/o ácido metacrílico.
20. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18, en donde las insaturaciones reactivas de la resina se basan en ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, o ácido mesacónico.
- 15 21. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18, en donde las insaturaciones reactivas de la resina se basan en ácido fumárico, y/o ácido maleico.
22. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18, en donde las insaturaciones reactivas de la resina se basan en ácido fumárico.
23. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en donde el co-reticulador es un viniléter.
- 20 24. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-23, en donde la resina tiene un valor de ácido menor que 10 mg de KOH por g de resina, y el co-reticulador es un viniléter o un viniléster.
25. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-23, en donde la resina tiene un valor de ácido menor que 5 mg de KOH por g de resina, y el co-reticulador es un viniléter o un viniléster.
- 25 26. Un procedimiento para la preparación de una composición de recubrimiento en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-25, que comprende las etapas de:
- a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento en polvo para obtener una premezcla
  - b. calentar la premezcla en un extrusor para obtener un extrusado
  - c. enfriar el extrusado para obtener un extrusado solidificado, y
  - d. romper el extrusado solidificado en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento en polvo.
- 30 27. Un procedimiento para recubrir un sustrato, que comprende las siguientes etapas:
- 1) aplicar una composición de recubrimiento en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-25 a un sustrato de tal manera a obtener un sustrato está parcial o completamente recubierto con un recubrimiento; y
  - 2) calentar el sustrato parcial o completamente recubierto obtenido durante tal tiempo y a tal temperatura de manera que el recubrimiento se cure por lo menos parcialmente.
- 35 28. Un sustrato que está total o parcialmente recubierto con una composición de recubrimiento en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-25.
29. Un sustrato que está total o parcialmente recubierto con un recubrimiento en polvo a base de una composición de recubrimiento en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1-25.
- 40 30. Uso de una composición de recubrimiento en polvo de una cualquiera de las reivindicaciones 1-25 para recubrir un sustrato.
- 45 31. El uso según la reivindicación 30, en donde el sustrato es un sustrato sensible al calor seleccionado del grupo que consiste en sustrato plástico, sustrato de madera, sustrato de madera sólida, sustrato de madera dura, sustrato de madera blanda, contrachapado, chapado, tableros de partícula, tablero de fibra de baja densidad, tablero de fibra de densidad media, tablero de fibra de alta densidad, laminados de madera OSB (tableros de fibra orientada), madera aglomerada, sustratos de madera recubiertos por lámina, madera construida por ingeniería, madera modificada con plástico, sustratos de plástico, compuestos plásticos de madera (WPC), sustratos con fibras

## ES 2 602 853 T3

celulósicas, sustratos de cartón, sustratos de papel, sustratos de cuero y textiles, objetos que son una combinación de un sustrato metálico con una parte sensible al calor.