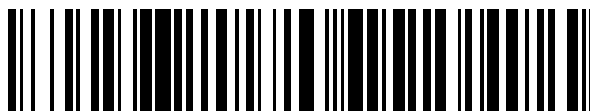


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 620**

51 Int. Cl.:

C09D 5/03 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2009 PCT/EP2009/064727**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2010 WO10052290**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2009 E 09744698 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2344594**

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

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:
15.03.2017

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;
MOLHOEK, LEENDERT, JAN y
DRIJFHOUT, JAN, PIETER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 605 620 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

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

10 Como se muestra por el artículo "Overview of powder coatings market worldwide" por G. Maggiore en Pitture e Vernice Europe 1/92, p. 15-22 y mediante la conferencia de D. Richart "Powder Coating: Current Developments, Future Trends" (Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, 22-24 de febrero de 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, madera y plástico.

Además 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 una extrusora.

15 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 60 a 130°C de la misma con una buena procesabilidad en una extrusora.

20 Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de recubrimiento en polvo curable por calor que es fácilmente procesable en la extrusora y que se puede curar térmicamente de forma parcial o total a bajas temperaturas, por ejemplo entre 60-130°C, haciéndola adecuada para uso no solo para sustratos no sensibles a calor sino en particular también para sustratos sensibles a calor.

25 Este objeto se logra mediante las composiciones de recubrimiento en polvo de la invención como se describen aquí y como se describen en las reivindicaciones. En una realización, la invención se refiere a una composición de recubrimiento en polvo curable por calor adecuada para ser curada a una temperatura de 60 a 130°C que comprende:

- un sistema de iniciación térmica y un sistema de resina
- en la que la reactividad del sistema de iniciación térmica es tal que el sistema de iniciación térmica proporciona un tiempo de gel entre 2,5 y 1000 minutos a 60°C en dimetacrilato de butanodiol según se mide de acuerdo con DIN 16945 usando 1% en peso del sistema de iniciación térmica en 99% en peso de dimetacrilato de butanodiol
- 30 - en la que la cantidad de sistema de iniciación térmica se selecciona de tal 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 por lo menos 50 frotamientos dobles de acetona
- en la que el sistema de resina comprende una resina y un co-reticulador
- 35 - en la que la resina contiene insaturaciones reactivas y en la que dichas insaturaciones reactivas son enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo extractor de electrones
- en la que el co-reticulador se escoge del grupo de acrilatos, metacrilatos, ésteres vinílicos, éteres vinílicos, vinilamidas, éteres de alquino, ésteres de alquino, alquinamidas, alquinaminas, éteres de propargilo, ésteres de propargilo, itaconatos, enaminas y mezclas de los mismos
- 40 - en la que el peso por insaturación en el sistema de resina según se mide usando RMN ¹H está entre 100 y 1000 g/mol y
- en la que la composición de recubrimiento en polvo es un sistema de un componente.

En otra realización, la invención se refiere a una composición de recubrimiento en polvo curable por calor adecuada para ser curada a una temperatura de 60 a 130°C que comprende:

- 45 - un sistema de iniciación térmica y un sistema de resina
- en la que la reactividad del sistema de iniciación térmica es tal que el sistema de iniciación térmica proporciona un tiempo de gel entre 2,5 y 1000 minutos a 60°C en dimetacrilato de butanodiol según se mide de acuerdo con DIN 16945 usando 1% en peso del sistema de iniciación térmica en 99% en peso de dimetacrilato de butanodiol,

- en la que la cantidad de sistema de iniciación térmica en la composición de recubrimiento en polvo se selecciona de tal manera que el pico de entalpía de la reacción de curado de la composición de recubrimiento en polvo es como máximo 60 minutos a 120°C y por lo menos 2,5 minutos a 60°C después del inicio de una DSC isotérmica
- 5 - en la que el sistema de resina comprende una resina y un co-reticulador
- en la que la resina contiene insaturaciones reactivas y en la que dichas insaturaciones reactivas son enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo extractor de electrones
- en la que el co-reticulador se escoge del grupo de acrilatos, metacrilatos, ésteres vinílicos, éteres vinílicos, vinilamidas, éteres de alquino, ésteres de alquino, alquinamidas, alquinaminas, éteres de propargilo, ésteres de propargilo, itaconatos, enaminas y mezclas de los mismos
- 10 - en la que el peso por insaturación en el sistema de resina está entre 100 y 900 g/mol y
- en la que la composición de recubrimiento en polvo es un sistema de un componente.

Las solicitudes WO2010/052291, WO2010/052293 y WO2010/052294, en trámite junto con la presente, del mismo solicitante, tratan de invenciones relacionadas.

- 15 En particular, la presente invención es como se describe en la descripción, y como se describe en las reivindicaciones.

Fácilmente procesable en la extrusora 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.

- 20 Ventajas adicionales de la composición de la presente invención pueden ser flujo aceptable y/o estabilidad de almacenamiento aceptable, por ejemplo la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención puede ser estable física y químicamente en almacenamiento durante por lo menos 6 semanas a 4°C.

- 25 Curable por calor significa dentro del marco de la presente invención que el curado de la composición de recubrimiento en polvo se puede efectuar al usar calor. Un sistema de iniciación térmica está presente en la composición de la presente invención para hacer posible este curado por calor. El curado por calor tiene la ventaja de que en un procedimiento 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 el curado por radiación de una composición de recubrimiento en polvo en un sustrato se necesitan dos etapas para fusionar y curar un recubrimiento en polvo en un sustrato. En tales dos etapas del curado por radiación, la primera composición de recubrimiento en polvo se funde sobre el sustrato usando calor, después de lo cual ésta se cura usando UV o irradiación de haces de electrones. El curado por calor es especialmente deseable para recubrir objetos 3D.

- 30 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 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 ventajoso curar la composición de recubrimiento en polvo a una temperatura incluso más baja, por ejemplo a una temperatura menor de 100°C, menor de 95°C, menor de 90°C o aún menor de 85°C.

- 40 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 usando un paño de algodón impregnado en acetona, el paño de algodón el cual cubre una cabeza de martillo que tiene un peso de 980 gramos y un área de superficie de contacto con el recubrimiento de 2 cm². Cada 20 frotamientos el paño se impregna en acetona. La medida se continúa hasta que se elimina el recubrimiento (y el número ADR obtenido se anota) o hasta que se alcanzan 100 ADR.

- 45 Preferiblemente, un recubrimiento preparado a partir 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 ADR o por lo menos 100 ADR cuando la composición de recubrimiento se aplica a un sustrato, por ejemplo un sustrato de aluminio (por ejemplo un panel de ALQ) y se cura a una temperatura de 130°C.

- 50 "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.

Un "sistema de un componente" como se usa 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

5 sistema de dos componentes, también denominado sistema 2K, en el que 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 una 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 necesita para el curado pero que está ausente del otro u otros 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.

10 La EP 1477534A2 describe tal sistema 2K y describe en particular una composición en polvo en dos o más de dos partes distintas que comprenden uno o más de un componente en polvo resinoso en una o más de una parte; y, para cada componente resinoso, uno o más de uno de un componente de agente de curado en polvo, líquido o gaseoso en una parte distinta, en la que para cada componente resinoso, la relación del tamaño de partícula promedio del polvo, gotita líquida o gotita gaseosa que comprende dicho componente de agente de curado varía de 1,3:1 a 60:1 y, adicionalmente en la que, los dichos componentes de agente de curado y resinoso reaccionan cuando se combinan durante un período de 0,01 a 600 segundos a una temperatura de 20°C a 200°C para formar un recubrimiento en polvo curado.

20 La expresión "sistema de iniciación térmica" como se usa aquí significa el sistema que activa la polimerización por radicales de las insaturaciones reactivas en la resina y el co-reticulador. El sistema de iniciación térmica comprende un iniciador de radicales. Los sistemas de iniciación adecuados para uso en la presente invención son sistemas de iniciación que en el "ensayo de BDDMA" como se describe aquí tienen un tiempo de gel de entre 2,5 y 1000 minutos. Preferiblemente se usa un sistema de iniciación térmica que tiene un tiempo de gel de por lo menos 4 minutos, más preferiblemente que tiene un tiempo de gel de por lo menos 6 minutos y/o como máximo 800 minutos, por ejemplo como máximo 600, por ejemplo como máximo 400, por ejemplo como máximo 200 minutos.

25 Dependiendo de la reactividad del sistema de iniciación además del iniciador, opcionalmente pueden estar presentes uno o más inhibidores y/o uno o más aceleradores y/o uno o más co-aceleradores en el sistema de iniciación de tal manera que el tiempo de gel del sistema de iniciación según se mide con el ensayo de BDDMA como se describe aquí está entre 2,5 y 1000 minutos.

30 La reactividad del sistema de iniciación se determina aquí usando el "ensayo de BDDMA". En este ensayo, 1% en peso de sistema de iniciación se disuelve en 99% en peso de dimetacrilato de butanodiol (BDDMA) y el tiempo que tarda el BDDMA para curar (el tiempo de gel) se mide a 60°C usando DIN 16945 (sección 6.2.2.2).

35 El curado de la composición de recubrimiento en polvo según la invención tiene lugar por medio de calor; esto es, la composición de recubrimiento en polvo es curable por calor. El iniciador térmico en el sistema de iniciación térmica al calentarlo genera radicales (libres) capaces de iniciar la polimerización de las insaturaciones reactivas en la resina en combinación con los grupos insaturados en el co-reticulador o la polimerización de las insaturaciones reactivas en las resinas. Se prefieren los iniciadores sólidos sobre los líquidos.

40 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 (ACT Test Panels Inc., APR22163 (A) Lote: 50708816) a un grosor de recubrimiento de aproximadamente 75 µm. La clasificación de flujo es de 1 a 10, representando 1 el recubrimiento más áspero y representando 10 el recubrimiento con el mejor flujo.

Las expresiones "iniciador térmico", "iniciador de radicales", e "iniciador" se usan de forma intercambiable aquí.

45 El iniciador de radicales puede ser cualquier iniciador de radicales conocido por la persona experta en la técnica. Ejemplos de iniciadores de radicales incluyen, azocompuestos tales como por ejemplo azoisobutironitrilo (AIBN), 1,1'-azobis(ciclohexanonitrilo), 1,1'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), compuestos lábiles en C-C tales como por ejemplo benzpinacol, peróxidos y mezclas de los mismos.

50 Preferiblemente, el iniciador en el sistema de iniciación es un peróxido. El peróxido puede ser por ejemplo un percarbonato, un peréster o un peranhídrido. Los peranhídridos adecuados son por ejemplo peróxido de benzoilo (BPO) y peróxido de lauroilo (comercialmente disponible como Laurox®). Los perésteres adecuados son por ejemplo perbenzoato de t-butilo y perlaurato de 2-etilhexilo. Los percarbonatos adecuados son por ejemplo percarbonato de di-t-butilo y percarbonato de di-2-etilhexilo o monopercarbonatos.

55 La elección del peróxido en principio no es crítica y puede ser cualquier peróxido conocido por la persona experta en la técnica que es adecuado para uso en el curado por radicales de resinas insaturadas. Tales peróxidos incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, ya sean sólidos o líquidos (que incluyen peróxidos sobre un portador); también se puede aplicar peróxido de hidrógeno. Ejemplos de peróxidos adecuados incluyen, por ejemplo, peroxicarbonatos (de la fórmula -OC(O)O-), peroxiésteres (de la fórmula -C(O)OO-), peróxidos de diacilo, también conocidos como peranhídrido (de la fórmula -C(O)OOC(O)-), peróxidos de dialquilo o perésteres (de la fórmula -OO-), hidroperóxidos (de la fórmula -OOH). Los peróxidos también pueden ser oligoméricos o poliméricos en naturaleza. Una serie

extensa de ejemplos de peróxidos adecuados se puede encontrar por ejemplo en el documento US 2002/0091214-A1, párrafo [0018].

5 Preferiblemente, el peróxido se escoge del grupo de peróxidos orgánicos. Ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son: hidroperóxidos de alquilo terciarios (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo), otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno), la clase especial de hidroperóxidos formada por el grupo de peróxidos de cetona (percetonas, que son un producto de adición del peróxido de hidrógeno y una cetona, tales como, por ejemplo, peróxido de metil etil cetona, peróxido de metil isobutil cetona y peróxido de acetilacetona), peroxiésteres o perácidos (tales como, por ejemplo, perésteres de t-butilo, peróxido de benzoílo, peracetatos y perbenzoatos, peróxido de lauroílo, incluyendo (di)peroxiésteres, -peréteres (tales como, por ejemplo, peroxi dietil éter). Por supuesto, es también posible usar mezclas de peróxidos en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención. También, los peróxidos pueden ser peróxidos mixtos, es decir, peróxidos que contienen cualesquiera dos diferentes grupos funcionales que contienen peroxi en una molécula.

10 Especialmente adecuados para uso en la presente invención son cualesquiera de los siguientes iniciadores: peranhídridos, por ejemplo peróxido de benzoílo o peróxido de lauroílo; peroxidicarbonatos, por ejemplo peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo.

15 En el caso de que la reactividad del sistema de iniciación sea muy alta, esto es, el ensayo de BDDMA muestra un tiempo de gel de menos de 2,5 minutos, se pueden añadir uno o más inhibidores al sistema de iniciación. Como alternativa, el inhibidor se puede añadir durante la síntesis de resina.

20 Ejemplos de inhibidores se seleccionan preferiblemente del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles, fenotiazinas, hidroquinonas, benzoquinonas o mezclas de los mismos.

Ejemplos de compuestos fenólicos incluyen 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,6-di-6-butil-4-etilfenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tris-dimetilaminometilfenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-isopropilidendifenol, 2,4-di-t-butilfenol y 6,6'-di-t-butil-2,2'-metilendi-p-cresol.

25 Ejemplos de radicales estables incluyen 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (un compuesto también denominado como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-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 denominado 3-carboxi-PROXIL y galvinoxilo (2,6-di-terc-butil-a-(3,5-di-terc-butil-4-oxo-2,5-ciclohexadien-1-iliden)-p-toliloxi).

30 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.

35 Otros inhibidores adecuados se pueden escoger por ejemplo del grupo de una aluminio-N-nitrosofenil hidroxilamina, una dietilhidroxilamina y una fenotiazina.

40 También es posible usar una mezcla de los inhibidores (anteriormente mencionados). Preferiblemente, como inhibidores, se usan hidroquinonas o catecoles, dependiendo de la elección del (tipo y cantidad de) compuesto de metal de transición. En caso de que la reactividad del sistema de iniciación sea muy baja, esto es, el ensayo de BDDMA muestra un tiempo de gel de más de 1000 minutos, se pueden añadir uno o más aceleradores al sistema de iniciación.

El acelerador se puede escoger del grupo de aminas, preferiblemente aminas terciarias o aminas aromáticas: diaminas, poliaminas, acetoacetamidas, sales de amonio, compuestos de metal de transición o mezclas de los mismos. Hay algunas combinaciones preferidas de iniciador y acelerador como se explica más adelante.

45 Si se usa un compuesto de peróxido que comprende una estructura de la fórmula -C(O)OO- (un peréster, percarbonato, incluyendo peroxipolicarbonato; peranhídrido y peroxiácidos), como un acelerador preferiblemente se puede usar una amina aromática terciaria o un compuesto de metal de transición, el último opcionalmente en combinación con un co-acelerador.

50 Si se usa un compuesto de peróxido que comprende una estructura de la fórmula -OOH (hidroperóxidos, incluyendo percetonas), como un acelerador preferiblemente se usa un metal de transición, opcionalmente en combinación con un co-acelerador.

Si se usa un compuesto de peróxido que comprende una estructura de la fórmula -OO- (peréteres), como un acelerador preferiblemente se usa un metal de transición, preferiblemente en combinación con un co-acelerador.

Los aceleradores de aminas aromáticas terciarias incluyen N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina; toluidinas y xilidinas tales como N,N-diosopropanol-para-toluidina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil)xilidina, N,N-dimetilnaftilamina, N,N-dimetiltoluidina y N,N-dimetilaminobenzoato de etilo.

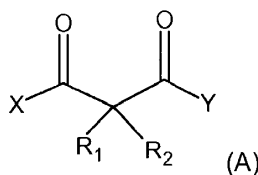
5 También, el acelerador se puede escoger del grupo de compuestos de metal de transición de metales de transición con números atómicos de/iguales a 21 y hasta/iguales a 79. En química y física, el número atómico (también conocido como el número de protones) es el número de protones que se encuentran en el núcleo de un átomo. Tradicionalmente se representa con el símbolo Z. El número atómico identifica de manera única un elemento químico. En un átomo de carga neutra, el número atómico es igual al número de electrones. Ejemplos de compuestos de metales de transición adecuados son aquellos de los siguientes metales de transición de Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo o W, preferiblemente Mn, Fe, Co o Cu.

10 Los compuestos de metal de transición se seleccionan preferiblemente del grupo de sales o complejos de metal de transición o mezclas de los mismos, preferiblemente del grupo de sales o complejos de metal orgánicos, muy preferiblemente sales de metal de ácidos orgánicos o derivados de los mismos, por ejemplo carboxilatos de metal de transición o acetoacetatos de metal de transición, por ejemplo etilhexanoato de metal de transición. Si se usa un compuesto de cobre, este puede estar por ejemplo en la forma de una sal de cobre⁺ o una sal de cobre²⁺. Si se usa un compuesto de manganeso, éste puede estar por ejemplo en la forma de una sal de manganeso²⁺ o una sal de manganeso³⁺. Si se usa un compuesto de cobalto, éste puede estar por ejemplo en la forma de una sal de cobalto²⁺.

Dependiendo de la reactividad del compuesto de metal de transición, la reactividad del sistema de iniciación se puede mejorar usando un co-acelerador.

20 Ejemplos de co-aceleradores adecuados incluyen 1,3-dioxocompuestos, bases y compuestos que contienen tiol.

El 1,3-dioxocompuesto es preferiblemente un 1,3-dioxocompuesto que tiene la siguiente fórmula:



25 en la que X, Y = H, alquilo de C₁-C₂₀, arilo de C₆-C₂₀, alquilarilo, arilalquilo, parte de una cadena de resina, OR₃, NR₃R₄; R₁, R₂, R₃, y R₄ cada uno puede representar individualmente hidrógeno (H), o un grupo alquilo de C₁-C₂₀, arilo, alquilarilo o arilalquilo, que pueden contener cada uno opcionalmente uno o más heteroátomos (por ejemplo átomos de oxígeno, fósforo, nitrógeno o azufre) y/o sustituyentes; puede estar presente un anillo entre R₁ y R₂, R₁ y R₃, y/o entre R₂ y R₄; R₃ y/o R₄ pueden ser parte de una cadena de polímero, se pueden unir a la cadena de polímero o pueden contener un grupo polimerizable. Preferiblemente, X y/o Y es/son alquilo de C₁-C₂₀ y/o arilo de C₆-C₂₀. Más preferiblemente, X y/o Y es/son un grupo metilo. Preferiblemente, el 1,3-dioxocompuesto es acetilacetona. El 1,3-dioxocompuesto puede ser una resina o puede ser polimerizable.

30 Otros ejemplos de 1,3-dioxocompuestos incluyen 1,3-dicetonas, 1,3-dialdehídos, 1,3-cetoaldehídos, 1,3-cetoésteres, y 1,3-cetoamidas.

35 Ejemplos de co-aceleradores de bases adecuados son bases orgánicas o bases inorgánicas. Las bases inorgánicas son por ejemplo compuestos de metal alcalino o de metal alcalino-térreo. La base orgánica es preferiblemente un compuesto que contiene nitrógeno, preferiblemente una amina.

Ejemplos de compuestos que contienen tiol adecuados que se pueden usar como un co-acelerador incluyen tioles alifáticos, más preferiblemente tioles alifáticos primarios. El tiol alifático es preferiblemente un α-mercapto acetato, un β-mercapto propionato, un dodecilmercaptano o una mezcla de los mismos. La funcionalidad tiol del compuesto que contiene tiol en la composición de recubrimiento en polvo es preferiblemente ≥ 2, más preferiblemente ≥ 3.

40 La combinación de iniciador o iniciadores y opcionalmente inhibidor o inhibidores y/o acelerador o aceleradores opcionalmente en combinación con co-acelerador o co-aceleradores en el sistema de iniciación adecuada para uso en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención se puede determinar fácilmente por la persona experta en la técnica. Esto se puede hacer por ejemplo al usar el ensayo de BDDMA como se describe aquí y al variar el (la cantidad de) iniciador o iniciadores, el (la cantidad de) inhibidor o inhibidores, el (la cantidad de) acelerador o aceleradores y el (la cantidad de) co-acelerador o co-aceleradores para encontrar las combinaciones en las que el tiempo de gel según se mide usando el ensayo de BDDMA está entre 2,5 y 1000 minutos, por ejemplo por lo menos 4 minutos y/o como máximo 200 minutos.

El sistema de resina como está presente en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención comprende una resina y un co-reticulador.

La resina contiene insaturaciones reactivas en las que las insaturaciones reactivas son enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo extractor de electrones. Insaturaciones reactivas significa que los enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo extractor de electrones son reactivos hacia los radicales generados por un iniciador térmico. Para evitar dudas, las insaturaciones reactivas no incluyen anillos aromáticos.

El peso por insaturación (WPU) en el sistema de resina está entre 100 y 1000 g de resina/mol de insaturación según se mide usando RMN ¹H, por ejemplo entre 100 y 900 g de resina/mol de insaturación. El WPU por ejemplo se puede determinar usando RMN ¹H, 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 insaturación (WPU) se determina por medio de RMN ¹H en un espectrómetro de RMN 300 MHz Varian usando pirazina como patrón interno, o el WPU se determina teóricamente al dividir el Mn entre la cantidad de insaturaciones según se añaden durante la síntesis de la resina y/o el co-reticulador.

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

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

Se describen más abajo ejemplos de cómo introducir la insaturación reactiva en la resina.

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

Ejemplos de ácidos policarboxílicos que se pueden usar en la preparación de un poliéster incluyen ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido 4,4'-oxibisbenzoico, ácido 3,6-dicloroftálico, ácido tetracloroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido hexafluoroendometilentetrahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido ftálico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido adípico, ácido succínico y ácido trimetílico. Estos ácidos ilustrativos se pueden usar en su forma ácida o, cuando están disponibles, en la forma de sus anhídridos, cloruros de acilo o ésteres de alquilo inferiores. También se pueden usar mezclas de ácidos. Adicionalmente se pueden usar ácidos hidroxycarboxílicos y lactonas. Ejemplos incluyen ácido hidroxipiválico y ε-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 A hidrogenado), 1,4-dimetilolciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]propano, el éster hidroxipiválico de neopentilglicol y 4,8-bis-(hidroximetil)triciclo[5,2,1,0]decano (= triciclodecano dimetilol) y 2,3-butenodiol.

Los alcoholes trifuncionales o más funcionales (juntos: polioles) o ácidos se pueden usar 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 crotónico se pueden usar 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.

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 es necesario, se pueden usar catalizadores de esterificación habituales tales como, por ejemplo, dihidróxido de butilcloroestaño, óxido de dibutilestaño, titanato de tetrabutilo o ácido butilestannico. Ejemplos de cantidades de estos catalizadores de esterificación usados están usualmente alrededor de 0,1% en peso basado en el peso total del poliéster.

Las condiciones de preparación del poliéster y la relación COOH/OH se pueden escoger de tal manera que se obtienen productos finales que tienen un índice de acidez o índice de hidroxilo que está dentro del intervalo pretendido de valores.

Preferiblemente, la viscosidad de la resina de poliéster está en el intervalo de 2 a 30 Pa.s cuando se mide a 160°C usando el método como se describe aquí.

5 La resina también puede ser un poliacrilato, también conocida como resina acrílica. Generalmente, una resina acrílica se basa en ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico opcionalmente en combinación con estireno. Estos ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico se pueden reemplazar por ácidos (met)acrílicos funcionalizados con hidroxilo o glicidilo. Ejemplos de ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isobutilo, acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de ciclohexilo y mezclas de los mismos.

10 Para obtener una resina acrílica que tiene una funcionalidad de hidroxilo, la resina acrílica contiene un ácido (met)acrílico funcionalizado con hidroxilo, preferiblemente en combinación con ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico. Ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico funcionalizados con hidroxilo incluyen (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxipropilo.

15 Para obtener una resina acrílica que tiene una funcionalidad de glicidilo, la resina acrílica contiene ésteres de ácido (met)acrílico funcionalizados con glicidilo, preferiblemente en combinación con ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico. Ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico funcionalizados con glicidilo incluyen metacrilato de glicidilo.

Claramente, también es posible sintetizar resinas acrílicas con la funcionalidad de hidroxilo y glicidilo.

Los poliuretanos se pueden preparar por ejemplo usando la reacción de poliadición generalmente conocida, habitual, de un (poli)isocianato con un (poli)alcohol en presencia de, si es necesario, un catalizador y otros aditivos.

20 Por ejemplo, si es necesario, se pueden usar catalizadores habituales tales como, por ejemplo, aminas terciarias o compuestos organometálicos, tales como, por ejemplo, tris(2-etilhexanoato) de monobutilestaño, titanato de tetrabutilo o dilaurato de dibutil estaño. Ejemplos de cantidades de estos catalizadores usados están usualmente alrededor de 0,01% en peso con base al peso total de la resina.

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

25 Ejemplos de isocianatos que se pueden usar en la preparación de poliuretanos incluyen diisocianatos, por ejemplo 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de 4,4'-difenil metano, diisocianato de 2,4'-difenil metano, diisocianato de 2,2'-difenil metano, diisocianato de hexametileno, 5-isocianato-1-(isocianatometi)-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona), diisocianato de m-tetrametilxileno, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,5-diisocianato de naftaleno o 1,4-diisocianatobenceno; y triisocianatos, por ejemplo 4,4',4"-trisisocianato de trifenilmetano.

30 La resina también puede ser un poliepóxido, también conocido como resina epoxi. Las resinas epoxi por ejemplo se pueden preparar a partir de compuestos fenólicos en combinación con epíclorohidrinas que dan como resultado resinas epoxi como por ejemplo un éter diglicídico de bisfenol A tal, como está comercialmente disponible como Epicote®1001, o un epóxido de novolaca.

35 Las poliamidas se pueden preparar por ejemplo mediante una reacción de policondensación de una diamina y un ácido dicarboxílico.

40 Los ácidos dicarboxílicos pueden ser ramificados, lineales o no lineales. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados son por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, fenilendi(ácido oxiacético), ácido sebácico, ácido succínico, ácido adipico, ácido glutárico y/o ácido azelaico.

45 Ejemplos de diaminas alifáticas adecuadas incluyen por ejemplo isoforondiamina, 1,2-etilenodiamina, 1,3-propilenodiamina, 1,6-hexametilenodiamina, 1,12-dodecilenodiamina, 1,4 ciclohexanobismetilamina, piperazina, p-xililenodiamina y/o m-xililenodiamina. La poliamida también se puede ramificar usando componentes de ramificación. Ejemplos adecuados de componentes de ramificación incluyen aminas, por ejemplo di-alquileno-triaminas, tales como por ejemplo di-etileno-triamina o di-hexametileno-triamina; di-alquileno-tetraminas o di-alquileno-pentaminas; ácidos, por ejemplo ácido 1,3,5-benceno tricarboxílico, anhídrido trimelítico o anhídrido piromelítico; y aminoácidos polifuncionales, tales como por ejemplo ácido aspártico o ácido glutámico.

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

En principio, se puede usar cualquier policarbonato sólido funcionalizado con hidroxilo. Los policarbonatos hidroxifuncionales están comercialmente disponibles de diversas fuentes.

- Las poliureas se pueden preparar, por ejemplo, usando reacciones de poliadición generalmente conocidas, habituales, de un (poli)isocianato con una (poli)amina en presencia de, si es necesario, un catalizador y otros aditivos similares a lo que se describe anteriormente para los poliuretanos. Las (poli)aminas adecuadas para la preparación de poliureas incluyen aquellas como se ejemplifican anteriormente para las poliamidas. Los (poli)isocianatos adecuados para la preparación de poliureas incluyen aquellos como se ejemplifican anteriormente para los poliuretanos.
- La insaturación reactiva se puede construir en la cadena principal de la resina, por ejemplo haciendo reaccionar un monómero funcionalizado con hidroxilo (tales como los polialcoholes mencionados anteriormente) con un ácido o anhídrido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico o ácido mesacónico. Las resinas en las que es posible construir una insaturación reactiva en la cadena principal haciendo reaccionar un monómero funcionalizado con hidroxilo con un ácido carboxílico insaturado son, por ejemplo, poliésteres.
- También, la insaturación reactiva se puede conectar a un grupo lateral en la resina, haciendo reaccionar un grupo colgante funcionalizado con epóxido en la resina, por ejemplo un acrilato funcionalizado con 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 en la resina, haciendo reaccionar un grupo colgante funcionalizado con hidroxilo en la resina, por ejemplo un acrilato funcionalizado con 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 al término (o términos) de la resina, por ejemplo haciendo reaccionar un grupo terminal funcionalizado con hidroxilo, funcionalizado con epoxi o funcionalizado con amina con un ácido carboxílico insaturado, tal como por ejemplo ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido mesacónico o sus monoésteres, 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 como alternativa, las resinas funcionalizadas con hidroxilo o con amina se pueden modificar con compuestos funcionalizados con hidroxilo que contienen una insaturación reactiva vía la reacción con un diisocianato que forma enlaces de uretano y/o de urea. Esta modificación se puede realizar tanto en grupos hidroxilo colgantes como en grupos hidroxilo terminales.
- Algunas veces, también está presente una pequeña cantidad de inhibidor durante la esterificación para prevenir la pérdida de insaturaciones debido a la posible presencia de peróxidos en glicoles y a la inestabilidad debida a las temperaturas de esterificación.
- El peso por insaturación (WPU) de la resina según se determina usando RMN ^1H es habitualmente menor que 7500, preferiblemente menor que 1500, por ejemplo menor que 1150 o menor que 1100 o menor que 1000 g/mol, y/o preferiblemente mayor que 100, más preferiblemente mayor que 250 g/mol, por ejemplo mayor que 500 g/mol.
- En el caso de una resina amorfa, la temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina es preferiblemente al menos 20°C , más preferiblemente al menos 25°C . Preferiblemente, la resina es un poliéster que tiene una T_g de al menos 40°C , preferiblemente al menos 45°C , y/o una T_g de como máximo 65°C , preferiblemente como máximo 60°C , por ejemplo como máximo 55°C , por ejemplo como máximo 50°C .
- La cantidad de grupos ácidos en una resina se determina mediante valoración de los grupos de ácido/anhídrido mediante KOH. La cantidad de grupos ácidos se expresa como el índice de acidez (AV) en mg de KOH/g de resina.
- La cantidad de grupos hidroxilo en una resina se determina mediante la valoración de los grupos hidroxilo con anhídrido acético y la retrovaloración con KOH. La cantidad de grupos hidroxilo se expresa como el índice de hidroxilo (valor de OH o OHV) en mg de KOH usado por g de resina.
- Una resina se clasifica como ácido funcional en el caso en que el índice de hidroxilo es menor que el índice de acidez. En el caso de que se desee una resina funcionalizada con carboxilo, el índice de hidroxilo de la resina está habitualmente por debajo de 10 mg de KOH por g de resina.
- Una resina se clasifica como hidroxifuncional en el caso en el que el índice de acidez sea menor que el índice de hidroxilo. En el caso en el que se desee una resina hidroxilo funcional, el índice de acidez de la resina está habitualmente por debajo de 10 mg de KOH por g de resina.
- El índice de hidroxilo de la resina en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención está habitualmente en el intervalo de 0 a 70 mg de KOH por g de resina.
- Se desea tener una resina, preferiblemente un poliéster, con un índice de acidez menor que 5 mg de KOH por g de resina en el caso de que se use un co-reticulador de éter vinílico o éster vinílico en la composición de recubrimiento

en polvo de la presente invención. En el caso de que se use un co-reticulador distinto de un éter vinílico o un éster vinílico, el índice de acidez de la resina, preferiblemente un poliéster, puede oscilar de 0 a 250, por ejemplo de 0 a 60 mg de KOH por g de la resina.

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

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

15 El co-reticulador para uso en la composición de la presente invención, se escoge del grupo de acrilatos, metacrilatos, ésteres vinílicos, éteres vinílicos, vinilamidas, éteres de alquino, ésteres de alquino, alquinamidas, alquinaminas, éteres de propargilo, ésteres de propargilo, itaconatos, enaminas y mezclas de los mismos, preferiblemente del grupo de éteres vinílicos, ésteres vinílicos, (met)acrilatos y mezclas de los mismos.

20 Un acrilato es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto acrilato (véase la fórmula (1) en la Tabla 1). Un metacrilato es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto metacrilato (véase fórmula (2) en la Tabla 1). Los ejemplos de (met)acrilatos líquidos incluyen dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol y metacrilato de hidroxipropilo. Los ejemplos de otros (met)acrilatos son como se dan aquí (véase, por ejemplo, la parte sobre la resina modificada con (met)acrilato). Puesto que las resinas que contienen insaturaciones a base de ácido (met)acrílico se pueden homopolimerizar, se puede usar una resina a base de ácido (met)acrílico en combinación con un oligómero o polímero que contiene insaturaciones a base de ácido (met)acrílico como co-reticulador.

25 Un éster vinílico es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto éster vinílico (véase la fórmula (3) en la Tabla 1). Los ejemplos de ésteres vinílicos incluyen ésteres vinílicos monofuncionales, por ejemplo éster vinílico del ácido esteárico, éster vinílico del ácido palmítico, éster vinílico del ácido benzoico, éster vinílico del ácido láurico, éster vinílico del ácido hexanoico, éster vinílico del ácido pivalico, éster vinílico del ácido oleico, éster vinílico del ácido metacrílico, éster vinílico del ácido decanoico, éster vinílico del ácido bromoacético, éster vinílico del ácido mirístico, éster vinílico del ácido valérico, éster vinílico del ácido nonanoico, éster vinílico del ácido heptanoico, éster vinílico del ácido fenilacético, éster (di)vinílico del ácido maleico, éster vinílico del ácido undecanoico, éster vinílico del ácido yodoacético, éster vinílico del ácido 2-naftoico, éster vinílico del ácido 3-cloro-butírico, éster vinílico del ácido 4-cloro-butírico y éster vinílico del ácido 2-cloro-butírico; ésteres vinílicos difuncionales, tales como por ejemplo éster divinílico del ácido adípico, éster divinílico del ácido fumárico, éster divinílico del ácido sebácico, éster divinílico del ácido ftálico y éster divinílico del ácido tereftálico; y ésteres vinílicos polifuncionales, por ejemplo éster trivinílico del ácido trimelítico.

30 Un éter vinílico es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto éter vinílico (véase la fórmula (4) en la Tabla 1). El co-reticulador en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención es por ejemplo un éter vinílico. Los ejemplos de éteres vinílicos líquidos incluyen éteres vinílicos mono (alcohol) funcionalizados, por ejemplo etil vinil éter, 4-hidroxibutil vinil éter, 2-hidroxietil vinil éter, dietilenglicol monovinil éter o 4-(hidroximetil)ciclohexil metil vinil éter (1,4-ciclohexanodimetanol vinil éter); éteres vinílicos di alcohol funcionalizados, tales como por ejemplo butanodiol divinil éter, dietilenglicol divinil éter, trietilenglicol divinil éter, tetraetilenglicol divinil éter, poli-THF® 290-divinil éter, hexanodiol divinil éter, 1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter; éteres vinílicos tri alcohol funcionalizados, por ejemplo trimetilolpropano trivinil éter, 1,2,4-trivinilciclohexano; y éteres vinílicos mono amino funcionales, por ejemplo 3-amino propil vinil éter.

Por ejemplo, un éter vinílico se puede preparar a partir de un éster dimetilico y un éter vinílico hidroxifuncional bajo formación de un éster de éter vinílico.

35 Los ejemplos de éteres vinílicos amorfos o semicristalinos incluyen vinil éter uretanos, vinil éter poliéster uretanos, vinil éter ureas y vinil éter poliéster ureas. La parte de poliéster de un vinil éter poliéster uretano es generalmente un producto de policondensación de polialcoholes y ácidos policarboxílicos, y puede tener los mismos monómeros y se puede sintetizar análogamente a la síntesis de poliésteres como se describe anteriormente. La parte de poliéster del vinil éter poliéster uretano puede estar saturada o insaturada, y puede ser similar a la resina.

40 A fin de preparar un vinil éter uretano, se puede hacer reaccionar un isocianato con un éter vinílico hidroxifuncional y/o un polialcohol. Para preparar un vinil éter poliéster uretano, se puede hacer reaccionar un isocianato con un éter vinílico hidroxifuncional y un poliéster hidroxifuncional (por ejemplo un poliéster como se describe anteriormente). Estas reacciones son reacciones de poliadición habituales, generalmente conocidas, de un (poli)isocianato con un

(poli)alcohol en presencia de, si es necesario, un catalizador y otros aditivos. Aquí se dan algunos ejemplos de catalizadores, de otros aditivos, de polialcoholes y de isocianatos (véase, por ejemplo, la parte sobre poliuretanos).

5 Ejemplos de éteres vinílicos también incluyen poliésteres de éteres vinílicos, que se pueden preparar, por ejemplo, a partir de poliésteres funcionalizados con ácido (por ejemplo como se ejemplifican aquí) con éteres vinílicos hidroxifuncionales (por ejemplo, como se ejemplifican aquí). Por supuesto, también es posible preparar poliésteres de éteres vinílicos vía transesterificación de poliésteres hidroxifuncionales o alquilfuncionales con éteres vinílicos hidroxifuncionales.


10 Una vinilamida es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto vinilamida (véase fórmula (5) en la Tabla 1). Un éter de alquino es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto éter de alquino (véase fórmula (6) en la Tabla 1). Un éster de alquino es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto de éster de alquino (véase fórmula (7) en la Tabla 1). Una alquinamida es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto alquinamida (véase fórmula (8) en la Tabla 1). Una alquinamina es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto alquinamina (véase fórmula (9) en la Tabla 1). Un éter de propargilo es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto éter de propargilo (véase fórmula (10) en la Tabla 1). Un éster de propargilo es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto de éster de propargilo (véase fórmula (11) en la Tabla 1).

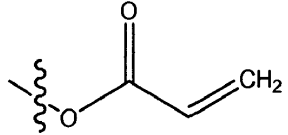
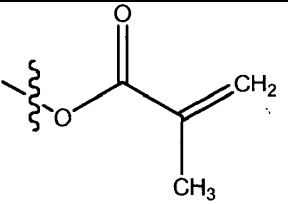
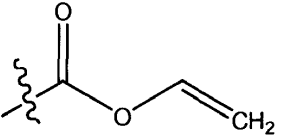
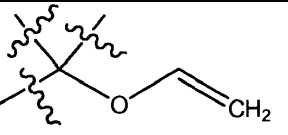
20 Un itaconato es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto itaconato (véase fórmula (12) en la Tabla 1). Los ejemplos de itaconatos líquidos incluyen dietilitaconato, dibutilitaconato. Los ejemplos de itaconatos sólidos incluyen dimetilitaconato. Los ejemplos de itaconatos amorfos son como se dan anteriormente (véase por ejemplo la parte en una resina modificada con monoésteres de ácido itacónico o con ácido itacónico). Puesto que las resinas que contienen insaturaciones a base de ácido itacónico se pueden homopolimerizar, se puede usar una resina que contiene insaturaciones a base de ácido itacónico en combinación con un oligómero o polímero que contiene insaturaciones a base de ácido itacónico como co-reticulador.

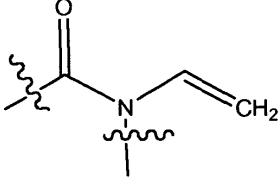
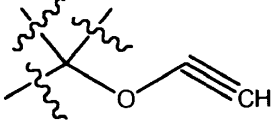
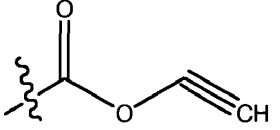
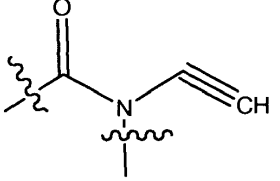
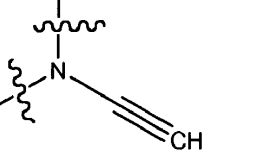
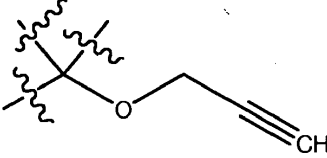
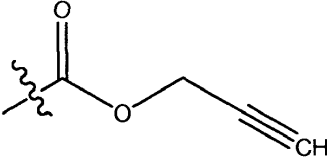
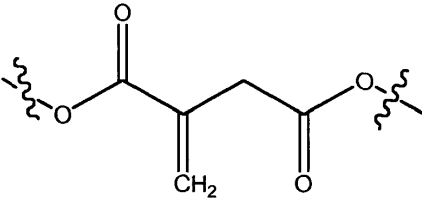
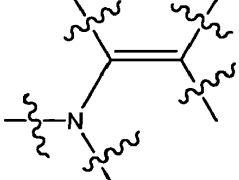
Una enamina es un monómero, oligómero o polímero que tiene un resto enamina (véase la fórmula (13) en la Tabla 1).

25 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 al menos 1.500 Da.

Tabla 1.

El co-reticulador para uso en la composición de la presente invención se escoge del grupo de monómeros, oligómeros o polímeros que comprenden uno o más de los siguientes restos: (met)acrilato, éster vinílico, éter vinílico, vinilamida, éter de alquino, éster de alquino, alquinamida, alquinamina, éster de propargilo, éter de propargilo, itaconato y/o enamina. Los puntos de unión de los restos se indican con .

Estructura de fórmula	nombre
 <p style="text-align: right;">(1)</p>	acrilatos
 <p style="text-align: right;">(2)</p>	metacrilato
 <p style="text-align: right;">(3)</p>	éster vinílico
 <p style="text-align: right;">(4)</p>	éter vinílico

 <p>(5)</p>	vinilamida
 <p>(6)</p>	éter de alquino
 <p>(7)</p>	éster de alquino
 <p>(8)</p>	alquinamida
 <p>(9)</p>	alquinamina
 <p>(10)</p>	éter de propargilo
 <p>(11)</p>	éster de propargilo
 <p>(12)</p>	itaconato
 <p>(13)</p>	enamina

5

En el caso de que dobles enlaces carbono-carbono conectados directamente a un grupo extractor de electrones en la resina sean capaces de reaccionar con la propia resina (es decir, la resina es homopolimerizable), como puede ser el caso de algunas resinas que contienen restos acrilato, metacrilato o itaconato, la resina y el co-reticulador pueden contener los mismos restos, y en una realización especial, la presencia de un co-reticulador aparte es por lo tanto opcional y la resina y el co-reticulador pueden ser los mismos.

En el caso de que la resina sea incapaz de homopolimerizarse, es necesario que esté presente un co-reticulador aparte para obtener el curado. Para evitar dudas, dentro del marco de la invención, una resina se puede homopolimerizar si las insaturaciones reactivas en las resinas son capaces de reaccionar entre sí tras la iniciación radicalica mediante el iniciador de radicales.

- 5 El otro co-reticulador puede ser (semi)cristalino o amorfo. También, se puede usar un co-reticulador líquido. Preferiblemente, el co-reticulador es no volátil a las temperaturas y presiones usadas cuando se procesa, se aplica y se almacena la composición de recubrimiento en polvo.

10 El peso por insaturación del co-reticulador como se determina usando RMN ¹H es preferiblemente menor que 870 g/mol, por ejemplo menor que 650 g/mol, por ejemplo menor que 630 g/mol, y/o preferiblemente mayor que 70, más preferiblemente mayor que 100, por ejemplo mayor que 150 g/mol. El Mn del co-reticulador no es crítico y puede variar entre amplios intervalos, por ejemplo el Mn puede estar entre 100 y 20.000 Da.

15 La cantidad de co-reticulador usada en la composición de recubrimiento en polvo en principio no es crítica, especialmente si se usa una resina homopolimerizable. En el caso en el que la resina no sea capaz de homopolimerizarse, 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. Preferiblemente, en este caso, se usan cantidades aproximadamente equimolares de insaturaciones en el co-reticulador y en la resina.

20 La cantidad del sistema de iniciación usada es tal que cuando la composición de recubrimiento en polvo de la invención se aplica a un sustrato y se cura a una temperatura de 130°C durante 20 minutos, el recubrimiento resultante resiste al menos 50, preferiblemente al menos 70 frotamientos dobles de acetona. Aquí se describe un método para medir los frotamientos dobles de acetona.

En una realización de la invención, tal composición de recubrimiento en polvo tiene un pico de entalpía de reacción de curado como máximo 60 minutos a 120°C y al menos 2,5 minutos a 60°C después del comienzo de una DSC isotérmica. Aquí se describe el método para llevar a cabo la medida de DSC isotérmica.

25 Como alternativa, la cantidad de sistema de iniciación a usar en el recubrimiento en polvo de la presente invención se escoge de manera que el pico de la entalpía de reacción de curado de la composición de recubrimiento en polvo es como máximo 60 minutos a 120°C y al menos 2,5 minutos a 60°C después del comienzo de una DSC isotérmica. En otra realización de la invención, un recubrimiento preparado a partir de tal composición de recubrimiento en polvo resiste al menos 50, preferiblemente 70 frotamientos dobles de acetona.

30 Preferiblemente, el pico de la entalpía de reacción de curado es al menos 4, más preferiblemente al menos 6 minutos a 60°C, y/o como máximo 45 minutos a 120°C.

35 Con DSC isotérmica se quiere decir que se lleva a cabo una medida del análisis térmico usando un calorímetro diferencial de barrido a una temperatura constante. El DSC usado es por ejemplo un aparato DSC Q2000 de TA Instruments. Se usa una muestra de composición de recubrimiento en polvo de aproximadamente 5-10 mg. La muestra se estabiliza primero a temperatura ambiente (2 minutos), después se calienta con 5°C/min. o 20°C/min. hasta respectivamente 60°C o 120°C, y se mantiene constante a estas temperaturas durante un cierto período.

40 Para el cribado rápido de la composición de recubrimiento en polvo - especialmente para peróxidos (muy) reactivos -, la muestra de la composición de recubrimiento en polvo usada para las medidas de DSC se prepara como sigue: se prepara una disolución al 20% de del sistema de resina (resina y co-reticulador) y sistema de iniciación en una mezcla de diclorometano y etanol (relación 3:2). La relación resina:co-reticulador es 1:1 en base a moles de insaturación. Se aplica una película de la disolución de la composición de recubrimiento en polvo que tiene un grosor de 150 µm sobre un panel de vidrio con una cuchilla distribuidora. La película se seca toda la noche. La película seca se raspa sobre el panel de vidrio, y se llevan a cabo las medidas de DSC isotérmica con el material obtenido.

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

45 Una forma habitual para preparar una composición de recubrimiento en polvo es mezclar en una premezcladora los componentes pesados separadamente, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en una amasadora, preferiblemente en una extrusora, para obtener un extrusado, enfriar el extrusado obtenido hasta que solidifica, y machacarlo en gránulos o escamas que se trituraran posteriormente para reducir el tamaño de las partículas, seguido de la clasificación apropiada para obtener una composición de recubrimiento en polvo del tamaño de partículas correcto. Por lo tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de recubrimiento en polvo según la invención que comprende las etapas de:

- a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento en polvo para obtener una premezcla
- b. calentar la premezcla obtenida, preferiblemente en una extrusora, 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.

5 Preferiblemente, la premezcla se calienta hasta una temperatura al menos 5°C, más preferiblemente al menos 10°C por debajo de la temperatura a la se pretende curar la composición de recubrimiento en polvo. Si la premezcla se calienta en una extrusora, se prefiere usar un control de temperaturas a fin de evitar temperaturas demasiado elevadas que pudiesen conducir a un curado de la composición de recubrimiento en polvo en la extrusora.

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

10 1) aplicar una composición de recubrimiento en polvo según la invención a un sustrato de manera que el sustrato se recubra parcial o totalmente con un recubrimiento.

2) Calentar el sustrato obtenido parcial o totalmente recubierto durante tal tiempo y a tal temperatura de manera que el recubrimiento se cure al menos parcialmente.

15 La composición de recubrimiento en polvo 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.

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

20 El tiempo durante el cual el recubrimiento 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 recubrimiento. 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 recubrimiento.

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

30 La composición de recubrimiento en polvo de la presente invención puede contener opcionalmente los aditivos habituales, tales como por ejemplo cargas/pigmentos, agentes desgasificantes, agentes de fluidez, o estabilizantes (de la luz). Se debería observar que ninguno de estos aditivos habituales son considerados compuestos de metales de transición. Los ejemplos de agentes de fluidez incluyen Byk® 361 N. Los ejemplos de cargas/pigmentos adecuados incluyen óxidos, silicatos, carbonatos o sulfatos de metales. Los ejemplos de estabilizantes adecuados incluyen estabilizantes de UV, tales como por ejemplo fosfonitos, tioéteres o HALS (estabilizantes de la luz de tipo aminas impedidas). Los ejemplos de agentes desgasificantes incluyen benzoína y bisbenzoato de ciclohexanodimetanol. También se pueden añadir otros aditivos, tales como aditivos para mejorar la capacidad de tribocarga.

35 En una realización especial de la invención, la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención comprende una resina, preferiblemente un poliéster, por ejemplo un poliéster a base de ácido fumárico, comprende un co-reticulador, por ejemplo un éter vinílico, por ejemplo el éter vinílico tal como está como Uracross® P3307 comercialmente disponible de DSM Resins, y un iniciador térmico, por ejemplo un perdicarbonato, por ejemplo peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo) o peroxidicarbonato de dimiristilo que están comercialmente disponibles de AkzoNobel con los nombres Perkadox® 16 y Perkadox® 26, respectivamente, y un inhibidor, por ejemplo una hidroquinona, por ejemplo terc-butilhidroquinona o 2,3,5-trimetilhidroquinona.

40 Por lo tanto, la invención se refiere especialmente a una composición de recubrimiento en polvo según la presente invención, en la que la resina es un poliéster a base de ácido fumárico, en la que el co-reticulador es un éter vinílico, y en la que el sistema de iniciación térmico comprende un perdicarbonato, preferiblemente peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo) o peroxidicarbonato de dimiristilo, y una hidroquinona, preferiblemente terc-butilhidroquinona o 2,3,5-trimetilhidroquinona.

45 En una realización especial de la invención, la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención comprende una resina, preferiblemente un poliéster, por ejemplo un poliéster a base de ácido fumárico, un co-reticulador, por ejemplo un éter vinílico, por ejemplo el éter vinílico tal como tal como Uracross® P3307 comercialmente disponible de DSM Resins, y un iniciador térmico, por ejemplo peróxido de benzoílo (BPO).

50 Por lo tanto, la invención se refiere especialmente a una composición de recubrimiento en polvo según la presente invención, en la que la resina es un poliéster a base de ácido fumárico, en la que el co-reticulador es un éter vinílico, y en la que el iniciador térmico es peróxido de benzoílo.

En otro aspecto, la invención se refiere a un sustrato que está total o parcialmente recubierto con un recubrimiento en polvo a base de la composición de recubrimiento en polvo curable por calor según la presente invención.

5 En una realización de la invención, el sustrato es un sustrato no sensible al calor, por ejemplo vidrio, material cerámico, tablero de cemento de fibras, 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.

10 Los sustratos sensibles al calor incluyen sustratos plásticos, sustratos de madera, por ejemplo madera maciza, tal como por ejemplo: madera dura, madera blanda, contrachapado; chapado, tablero de partículas, 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 hebra 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 metálica, 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.

15 Otros sustratos sensibles al calor incluyen objetos que son una combinación de un sustrato metálico con una parte sensible al calor, tal como mangueras de plástico, partes de metales pesados, bandas, por ejemplo marcos de aluminio con bandas para calor.

20 Los ejemplos de sustratos plásticos incluyen composiciones a base de poliésteres insaturados, ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), resinas de melamina-formaldehído, policarbonato, polietileno, polipropileno, monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), olefina termoplástica (TPO), poliuretano (PU), polióxido de propileno (PPO), polióxido de etileno (PEO), politereftalato de etileno y nailon, por ejemplo poliamida 6,6, y sus combinaciones, por ejemplo policarbonato-ABS.

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

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

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

30 Los mercados de recubrimiento de madera específicos en los que se puede usar la composición de recubrimiento en polvo de la invención incluyen mobiliario doméstico, tal como mesas, sillas, gabinetes, mobiliario de dormitorio y de cuarto de baño, mobiliario de oficina, mobiliario de licitación tal como mobiliario de niños y para colegios, mobiliario de hospital, mobiliario de restaurante y hotel, armarios y mobiliario de cocina, paneles (planos) para diseños de interiores, ventanas y puertas interiores y exteriores, marcos de ventanas interiores y exteriores y marcos de
35 puertas, cerramientos exteriores e interiores y suelos de madera.

40 Los mercados de recubrimiento de plástico específicos en los que se puede usar la composición de recubrimiento en polvo de la invención incluyen aplicaciones para automóviles, tales como partes interiores para autos, recubrimientos para ruedas, parachoques, partes para bajo el capó etc., suelos flexibles, productos deportivos, cosméticos, aplicaciones audio-visuales, tales como conjuntos de TV, carcasas para ordenador, teléfonos, electrodomésticos y antenas.

EJEMPLOS

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

Sección experimental

Determinación de la reactividad de sistemas de iniciación en dimetacrilato de butanodiol (BDDMA)

45 La determinación de la reactividad de los sistemas de iniciación se llevó a cabo monitorizando el curado de BDDMA por medio de un equipo estándar de tiempo de gel. El tiempo de gel (T_{gel} o $T_{60 \rightarrow 70^\circ C}$) se determinó midiendo la reacción exotérmica según el método de DIN 16945 sección 6.2.2.2 cuando se cura BDDMA a 60°C con 1% de los sistemas de iniciación como se indica en la tabla 2. El equipo usado para ello fue un Soform gel timer, con un paquete de software Peakpro y hardware de National Instruments; el baño de agua y el termostato usados fueron
50 respectivamente Haake W26, y Haake DL30.

En la tabla 2, la cantidad de compuesto de metal de transición (el acelerador) se indica en mmoles de compuesto de metal de transición por kg de BDDMA.

Tabla 2

Entrada	Sistema de iniciación	Tiempo de gel (min.)
1	Azo-bis-isobutironitrilo (AIBN)	31
2	Peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo) (Perkadox® 16)	5,8
3	Peroxidicarbonato de dicetilo (Perkadox® 24)	7
4	Peroxidicarbonato de dimiristilo (Perkadox® 26)	4,3
5	Peróxido de didecanoilo (Perkadox® SE-10)	67
6	Peróxido de dilauroilo (Laurox® S)	90
7	Peróxido de dibenzoilo (Luperox® A98)	101
8	Peroxi pivalato de t-amilo (Trigonox® 125)	13
9	Peroxineoheptanoato de t-butilo (Trigonox® 257)	11
10	Peróxido de lauroilo (Luperox® LP)	82
11	Peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (Trigonox® 21)	131
12	Peróxido de di-iso-butililo (Trigonox® 187-W26)	< 0,4
13	Peroxineodecanoato de cumilo (Trigonox® 99-C75)	2
14	Peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (Trigonox® 423-C70)	2,2
15	1,1-Di-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (Trigonox® 29 40B-GR)	>1440
16	3,6,9-Trietil-3,6,9-trimetiltriperoxonano (Trigonox® 310)	>1440
17	Di(t-butilperoxi-isopropil)benceno (Perkadox® 14S)	>1440
18	2,3-Dimetil-2,3-difenilbutano (Perkadox® 30)	>1440
19	Peróxido de di-t-butilo	>1440
20	Hidroperoxido de cumilo	>1440
21	Peróxido de dicumilo (Perkadox® BC-FF)	>1440
22	Perbenzoato de t-butilo (Trigonox® C)	>1440
23	2,5-Dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano	>1440
24	Disolución de peróxido de metiletilcetona (Butanox® M50)	>1440
25	Disolución de peróxido de acetilacetona (Trigonox® 44B)	>1440
26	Disolución de peróxido de ciclohexanona (Cyclonox® LE50)	1105
27	Peróxido de dilauroilo/N,N-diisopropanol-p-toluidina (cantidades equimolares)	4,8
28	Peróxido de dibenzoilo/N-fenildietanolamina (cantidades equimolares)	4,0
29	Peróxido de dibenzoilo/N,N-dimetil-p-toluidina (cantidades equimolares)	0,4
30	Perbenzoato de t-butilo/Cu (1,0 mmol/kg)	11
31	Disolución de peróxido de metiletilcetona/Co (1,0 mmol/kg)	5
32	Perbenzoato de t-butilo/Co (6,0 mmol/kg)	5,2

Entrada	Sistema de iniciación	Tiempo de gel (min.)
33	Peróxido de dicumilo/Mn (3,0 mmol/kg)/tetramercaptopropionato de pentaeritritol (1,3 mmol/kg)	41
34	Peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo)/metilhidroquinona (250 ppm)	9,2
35	Peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo)/metilhidroquinona (2000 ppm)	11,9
36	Peroxidicarbonato de dicetilo/metilhidroquinona (500 ppm)	10,1
37	Peroxidicarbonato de dimiristilo/metilhidroquinona (250 ppm)	6,8
38	Peroxidicarbonato de dimiristilo/metilhidroquinona (2000 ppm)	8,6
39	Perbenzoato de t-butilo/Co (6,0 mmol/kg)/t-butilhidroquinona (500 ppm)	11,6
40	Perbenzoato de t-butilo/Co (12,0 mmol/kg)/t-butilhidroquinona (500 ppm)	7,9
41	Peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo/Co (3,0 mmol/kg)	3,8
42	Peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo/Cu (3,0 mmol/kg)	16,6
43	Peroxi-2-etilhexilcarbonato de t-butilo (Trigonox® 117)	>1440
44	Peroxi-2-etilhexilcarbonato de t-butilo/Co (3,0 mmol/kg)	28,3
45	Peroxi-2-etilhexilcarbonato de t-butilo/Cu (3,0 mmol/kg)	18,7
46	Peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo (Trigonox® 121)	88,6
47	Peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo/Co (3,0 mmol/kg)	2,8
48	Peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo/Cu (3,0 mmol/kg)	13,2
49	1,1-Di-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano/Co (3,0 mmol/kg)	> 1440
50	1,1-Di-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano/Co (6,0 mmol/kg)	1213

5 Esta tabla muestra claramente que múltiples peróxidos son sistemas de iniciador adecuados según la invención. Además, esta tabla demuestra que diversos peróxidos relativamente no reactivos se pueden hacer más reactivos con aceleradores para ganar reactividad en línea con la invención (véase, por ejemplo, la entrada 22 frente a la entrada 30). Adicionalmente, esta tabla muestra que diversos peróxidos reactivos se pueden hacer menos reactivos con inhibidores a fin de obtener una reactividad más adecuada (véase, por ejemplo, la entrada 4 frente a la entrada 38). Además, esta tabla también muestra que se pueden usar combinaciones de aceleradores e inhibidores para cambiar la reactividad (entrada 39).

Síntesis y aplicación del recubrimiento en polvo

10

Tabla 3: Sustancias químicas

Nombre químico	Nombre comercial	Descripción o uso
Propilenglicol		Monómero
Neopentilglicol		Monómero
Trimetilolpropano		Monómero
Bisfenol A hidrogenado		Monómero
Ácido tereftálico		Monómero
Ácido isoftálico		Monómero
Ácido benzoico		Monómero

Nombre químico	Nombre comercial	Descripción o uso
Ácido fumárico		Monómero
Hidroxibutil vinil éter		Monómero
Diisocianato de isoforona		Monómero
Carbonato de etileno		
Neodecanoato de 2,3-epoxipropilo		
Bis-(4-viniloxibutil)hexametildiuretano	URACROSS® P3307 de DSM	Co-reticulador
Peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo)	Perkadox® 16 de Akzo Nobel	Iniciador
Peroxidicarbonato de dimiristilo	Perkadox® 26 de Akzo Nobel	Iniciador
Peróxido de dilauroílo	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
Peróxido de di-iso-butirilo	Trigonox® 187-W26 de AkzoNobel	Iniciador
Peroxineodecanoato de cumilo	Trigonox® 99-C75 de AkzoNobel	Iniciador
Peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo	Trigonox® 423-C70 de AkzoNobel	Iniciador
Terc-butilhidroquinona		Inhibidor
2,3,5-trimetilhidroquinona		Inhibidor
Octoato de cobalto (Co), también conocido como as bis(2-etilhexanoato) de cobalto	COMMET Cobalt Octoate de De Monchy International B.V.	Acelerador
Pigmento de dióxido de titanio	Kronos® 2310 de Kronos	Pigmento
	Bik® -361 N de Bik	Agente de fluidez

Síntesis de resinas: Procedimiento general

Las sustancias químicas usadas en los siguientes ejemplos se describen en la tabla 3.

Síntesis de resina (resina B)

- 5 Una vasija de reacción equipada con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se llenó con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se dan en la tabla 4. Entonces se aplicó agitación y se hizo pasar una ligera corriente de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevó hasta 230°C. Subsiguientemente, para la segunda etapa, se añadió ácido benzoico a una temperatura de 140°C, seguido de la esterificación a 230°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 8 mg de KOH/g de resina, la mezcla de reacción se enfrió hasta 160°C. Se añadió ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales y se esterificó al incrementar la temperatura hasta 200°C. La etapa final de la preparación del poliéster se llevó a cabo a presión reducida.

Síntesis de resina (resina C, D, E, K)

- 15 Una vasija de reacción equipada con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, se llenó con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se dan en la tabla 4. Entonces se aplicó agitación y se hizo pasar una ligera corriente de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevó hasta 220°C. Subsiguientemente, para la segunda etapa, se añadió ácido benzoico, ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de un inhibidor de radicales, a una temperatura de 160°C, seguido de la esterificación a 210°C. La esterificación fue seguida de una etapa a presión reducida para alcanzar un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/g de resina. El índice de acidez de la resina se llevó por debajo de 5 mg de KOH/g de resina vía la reacción de los grupos ácido restantes de la resina con un grupo epoxi o un

grupo carbonato de alquileo (véase en la tabla 4 qué sustancia química se usa). La cantidad usada dependió del índice de acidez antes de la adición.

Síntesis de resina (resina A, G, H, J)

5 Una vasija de reacción equipada con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se llenó con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se dan en la tabla 4. Entonces se aplicó agitación y se hizo pasar una ligera corriente de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevó hasta 220°C. Subsiguientemente, para la segunda etapa, se añadió ácido fumárico junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales, a una temperatura de 180°C, seguido de la esterificación a 220°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 15 mg de KOH/g de resina, la mezcla de reacción se enfrió hasta 205°C. La tercera etapa de la preparación del poliéster se llevó a cabo a presión reducida hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/g de resina. El índice de acidez de la resina se llevó por debajo de 5 mg de KOH/g de resina vía la reacción de los grupos ácido restantes de la resina con un grupo epoxi o un grupo carbonato de alquileo (véase en la tabla 4 qué sustancia química se usa). La cantidad usada dependió del índice de acidez antes de la adición.

15 Síntesis de resina (resina F)

20 Una vasija de reacción equipada con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se llenó con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se dan en la tabla 3. Entonces se aplicó agitación y se hizo pasar una ligera corriente de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevó hasta 230°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 10 mg de KOH/g de resina, la mezcla de reacción se enfrió hasta 160°C. Se añadió ácido itacónico junto con una pequeña cantidad de inhibidor de radicales, y se esterificó incrementando la temperatura hasta 220°C. La etapa final de la preparación del poliéster se llevó a cabo a presión reducida.

Análisis de la resina y del co-reticulador:

25 Las medidas de la temperatura de transición vítrea (T_g) (punto de inflexión) y las medidas de la temperatura de fusión se llevaron a cabo vía calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un Mettler Toledo, TA DSC821, en atmósfera de N₂ y a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo a 160°C en un aparato Rheometric Scientific CT 5 (Rm 265) (Mettler Toledo). Se usó un husillo de 30 mm. La velocidad de cizallamiento aplicada fue 70 s⁻¹. Los índices de acidez y de hidroxilo de la resina se determinaron valorimétricamente según ISO 2114-2000 e ISO 4629-1978, respectivamente.

30 El peso por insaturación (WPU) se determinó vía RMN ¹H en un espectrómetro de RMN de 300 MHz Varian, usando pirazina como patrón interno. Los espectros registrados se analizaron en conjunto con el software ACD, y se calcularon las áreas de los picos de todos los picos.

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

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

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

Tabla 4. Síntesis y propiedades de las resinas usadas

Resina nº.	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K
Monómeros	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)
Propilenglicol		46,6	46,6	46,6	46,6				48,2	46,6
Neopentilglicol	52,1					48,9	52,1	47,9		
Trimetilpropano		1,4	1,4	1,4	1,4	3,7		3,7	3,4	1,4
Ácido benzoico		7,6	7,6	7,6	7,6					7,6
Ácido tereftálico	26,7	25,4	25,4	25,4	25,4	24,7	36,9	37,5	38,5	34,5
Ácido fumárico	21,3	19,0	19,0	19,0	19,0		11,1	10,9	9,9	9,9
Ácido itacónico						22,7				
Carbonato de etileno	X		X	X	X		X	X		X
neodecanoato de 2,3-epoxi-propilo									X	
Caracterización de la resina										
Peso por insaturación (WPU) (teórico)	502	493	493	493	493	481	1008	1028	999	995
Peso por insaturación (WPU) (medido con RMN)	518	530	537	554	654	758	995	1130	1170	1061
Mn (teórico)	2134	2203	2203	2203	2203	2144	2225	2723	2521	2294
Índice de hidroxilo (mg de KOH/g)	44,9	12,8	17,7	18,7	20,2	68,0	38,5	42,7	53,2	17,2
Índice de acidez (mg de KOH/g)	1,2	6,5	1,8	2,3	3,0	3,1	1,5	3,1	1,5	1,6
Tg (°C)	38,4	43,2	39,2	38,0	38,1	24,2	49,6	46,5	51,9	47,3
Viscosidad a 160°C (Pa.s)	5,1	4,0	5,3	3,0	2,5	3,2	12,7	21,2	33,3	4,6

Síntesis de co-reticuladores a base de éter vinílico: Procedimiento general

Método para determinar la presencia de NCO libre.

5 Se registró un espectro de FT-IR en un aparato Varian Excalibur equipado con un accesorio ATR (Golden Gate). Un pico característico para NCO libre se puede encontrar a 2250 cm^{-1} . La presencia de un pico en esta posición significa grupos NCO libres.

Síntesis del co-reticulador (II)

10 Una vasija de reacción equipada con un termómetro y un agitador se llenó con un isocianato como se da en la tabla 5. Entonces se aplicó agitación y se hizo pasar una ligera corriente de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras que la temperatura se mantuvo por debajo de 15°C . Subsiguientemente, se dosificó un éter vinílico como se da en la tabla 5, de manera que la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 15°C durante la adición. Después que se dosificó todo el éster vinílico, la temperatura se elevó hasta 65°C y se añadió un catalizador de estaño. Se dosificó el alcohol como se da en la Tabla 5 mientras que la temperatura se mantuvo por debajo de 75°C . Después que se dosificó todo el alcohol, la temperatura se ajustó a 105°C y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente media hora. A continuación, se añadió n-butanol hasta que hubieron reaccionado todos los NCO libres (medido usando FT-IR como se describe anteriormente). La temperatura se elevó hasta 115°C y se aplicó vacío (0,1 bares) para eliminar todos los volátiles. Después del vacío, se descargó el contenido de la vasija.

Síntesis de co-reticulador (III/IV/V)

20 Una vasija de reacción equipada con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se llenó con un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes, ácido tereftálico o isoftálico) como se dan en la tabla 5. Entonces se aplicó agitación y se hizo pasar una ligera corriente de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevó hasta 220°C . Subsiguientemente, para la segunda etapa, se añadió un éter vinílico y un catalizador de estaño como se da en la tabla 5, a una temperatura de 100°C . Subsiguientemente, se dosificó un isocianato como se da en la tabla 5, de tal manera que la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 100°C durante la adición. Después de que se dosificó todo el isocianato, la temperatura se mantuvo o se ajustó a 105°C y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente media hora. A continuación, se añadió n-butanol hasta que hubieron reaccionado todos los NCO libre (medido usando FT-IR como se describe anteriormente). La temperatura se elevó hasta 115°C y se aplicó vacío (0,1 bares) para eliminar todos los volátiles. Después del vacío, se descargó el contenido de la vasija.

Tabla 5. Síntesis y propiedades del co-reticulador

Co-reticulador	I	II	III	IV	V
Tipo	Viniléter uretano	Viniléter uretano	Viniléter uretano	Viniléter uretano	Viniléter uretano
	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)
Hidroxil butil vinil éter		42,9	28,4	28,5	22,0
Diisocianato de isoforona		42,9	28,4	28,5	22,0
bisphenol A hidrogenado				14,3	
Neopentilglicol			28,7	14,3	33,6
Trimetilolpropano		14,3			
Ácido tereftálico			14,4		22,4
Ácido isoftálico				14,3	
Comercialmente disponible de DSM Resins	URACROSS® P3307				
Caracterización del co-reticulador					
Mn (teórico)	400	1149	1009	1152	1272
Peso por insaturación en g/mol	204	383	504	576	630

ES 2 605 620 T3

Co-reticulator	I	II	III	IV	V
Tipo	Viniléter uretano	Viniléter uretano	Viniléter uretano	Viniléter uretano	Viniléter uretano
	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)	Cantidad (% en moles)
(WPU) (teórico)					
Peso por insaturación en g/mol (WPU) como se mide usando RMN ¹ H	210	386	532	623	870
Fase	Cristalina	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa
Tm o Tg (°C)	Tm = 90°C	Tg = 30°C	Tg = 24°C	Tg = 41°C	Tg = 36°C
Índice de hidroxilo (mg de KOH/g)	n.d.	6,4	9,0	1,0	1,3
Índice de acidez (mg de KOH/g)	n.d.	0,4	1,0	0,5	0,1
Viscosidad a 160°C (Pa.s)	n.d.	1,2	0,8	3,9	1,8

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

5 En las tablas más abajo se dan las composiciones de la composición de recubrimiento en polvo ensayada. Los componentes se extruyeron a 60°C usando una extrusora de doble tornillo Prism (200 rpm, torque > 90%). El extrusado se trituró y se tamizó; las fracciones del tamizado más pequeñas que 90 micrómetros (1 micrómetro = 1 μm = 1x10⁻⁶ m) se usaron como una composición de recubrimiento en polvo. Las composiciones de recubrimiento en polvo se aplicaron con una pistola de pulverización para aplicación de polvo en corona sobre un panel ALQ de aluminio, y se curaron a diversas temperaturas durante 20 minutos en un horno de convección (Heraeus UT 6120). El grosor de la capa de recubrimiento aplicado fue aproximadamente 60 μm.

10 Frotamientos dobles de acetona

Los frotamientos dobles de acetona (ADR) se llevaron a cabo como se describió aquí para determinar el curado.

Preparación de la composición de recubrimiento en polvo

15 La relación resina:co-reticulator se escoge 1:1 en mol de insaturación. La cantidad de iniciador en la iniciación se basa en el peso total del sistema de resina (por ejemplo, x moles de iniciador por kg de sistema de resina; el sistema de resina para los fines de la cantidad de iniciador y de inhibidor se define como la resina que contiene las insaturaciones reactivas más el co-reticulator, excluyendo los aditivos habituales de la composición de recubrimiento en polvo, como pigmentos y cargas). 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 moles de acelerador por kg de sistema de resina). La cantidad de agente de fluidez y de pigmento se calcula en % en peso de la composición de recubrimiento en polvo total. En todas las composiciones de recubrimiento en polvo, se usa 0,8% en peso de agente de fluidez, excepto que se indique de forma diferente.

Ejemplo 1.

Tabla 6. Influencia de la elección de un sistema de iniciación sobre el procesamiento en la extrusora y en el curado de la composición de recubrimiento en polvo.

Exp. nº	1.1	1.2	1.3	ejemplo 1.1 comparativo	ejemplo 1.2 comparativo	ejemplo 1.3 comparativo	ejemplo 1.4 comparativo
Resina	B	D	C	C	C	C	C
Co-reticulador	I	I	I	I	I	I	I
Sistema de iniciación							
Iniciador	Perkadox® 26 88,3 mmol/kg	Laurox® S 88,3 mmol/kg	Trigonox® C 88,3 mmol/kg	Trigonox® 187 88,3 mmol/kg	Trigonox® 99 88,3 mmol/kg	Trigonox® 423 88,3 mmol/kg	Trigonox® C 88,3 mmol/kg
Inhibidor	Terc-butil hidroquinona 250 ppm		Terc-butil hidroquinona 500 ppm				
Acelerador			Co 6 mmol/kg				
Extrusión	Ok	Ok	Ok	Gel	Gel	Gel	Ok
T > 50 ADR (°C)	70	80	70				150
T > 70 ADR (°C)	80	90	70				160
Reactividad del sistema de iniciación en BDDMA (min)	6,3	90	11,6	< 0,4	2	2,2	>1440

Como se puede observar de la tabla 6, los sistemas de iniciación que mostraron una reactividad en BDDMA según se mide con el ensayo de BDDMA como se describe aquí de 2,5 a 1000 min. se pueden usar como sistemas de iniciación para curar una composición de recubrimiento en polvo.

5 También se muestra que mediante la elección del sistema de iniciación en los intervalos de reactividad según se reivindican, la composición de recubrimiento en polvo se puede curar hasta un nivel aceptable a temperaturas relativamente bajas, esto es, $T >_{50 \text{ ADR}}$ (la temperatura de curado necesaria para obtener al menos 50 ADR para el recubrimiento) está por debajo de 130°C. También, la $T >_{70 \text{ ADR}}$ (la temperatura de curado necesaria para obtener al menos 70 ADR para el recubrimiento) está por debajo de 130°C.

Ejemplo 2. Sistemas de iniciación diferentes.

Tabla 7. Sistemas de iniciación diferentes

Exp. nº	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9
Resina	B	B	B	D	E	E	G	G	G
Co-reticulado	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Sistema de iniciación									
Iniciador	Perk, 26.82,0 mmol/kg	Perk, 16.82,0 mmol/kg	BPO 82,0 mmol/kg	Laurox® S 82,0 mmol/kg	Perk, 16.82,0 mmol/kg	BPO 82,0 mmol/kg	BPO 82,0 mmol/kg	Perk, 26.82,0 mmol/kg	Perk, 26.82,0 mmol/kg
Inhibidor	Terc-butil hidroquinona 250 ppm	2,3,5-trimetil hidroquinona 250 ppm			2,3,5-trimetil hidroquinona 250 ppm			Terc-butil hidroquinona 250 ppm	Terc-butil hidroquinona 500 ppm
Acelerador	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T > 50 ADR (°C)	70	75	90	80	75	90	80	80	90
T > 70 ADR (°C)	80	80	100	90	80	100	90	90	100
Reactividad del sistema de iniciación en BDDMA (min)	6,3	7,7	101	90	7,7	101	101	6,3	8,7

Como se puede observar de la tabla 7 anterior, se pueden usar diferentes sistemas de iniciación en las composiciones de recubrimiento en polvo de la presente invención. También, el sistema de resina se puede variar, y por lo tanto se pueden emplear diferentes combinaciones de resina y de co-reticulador.

5 Los resultados de la tabla 7 también muestran que se puede variar la cantidad de inhibidor usada en el sistema de iniciación.

Ejemplo 3. Uso de aditivos.

Tabla 8. Influencia del uso de aditivos (pigmento y agente de fluidez) en la composición de recubrimiento en polvo de la invención.

Exp. nº	3.1	3.2	3.3
Resina	B	B	B
Co-reticulador	I	I	I
Iniciador	BPO 37,2 mmol/kg	BPO 37,2 mmol/kg	BPO 37,2 mmol/kg
Pigmento (Kronos 2310)	-	-	33,3 % en peso
Agente de fluidez (Byk-361 N)	-	0,8 % en peso	0,8 % en peso
T > 50 ADR (°C)	85	85	85
T > 70 ADR (°C)	90	90	90

10 Como se puede observar de la tabla 8, la composición de recubrimiento en polvo puede comprender aditivos sin afectar a la temperatura de curado necesaria para obtener un curado aceptable (T > 50 ADR sigue siendo menor que 130°C).

15 Las composiciones con aditivos se aplicaron tanto sobre un sustrato de aluminio (panel ALQ) y sobre un sustrato de chapado de roble. Los sustratos recubiertos se curaron durante 25 minutos a 100°C, y se obtuvo un buen curado ya que los recubrimientos pudieron soportar 100 ADR. Por lo tanto, este ejemplo muestra que las composiciones de recubrimiento en polvo de la invención son particularmente adecuadas para recubrir sustratos sensibles al calor tales como madera.

Ejemplo 4. Resina de poliéster a base de ácido itacónico

Tabla 9. Resina de poliéster a base de ácido itacónico usada tanto como resina y como co-reticulador.

Exp. nº	4.1	4.2
Resina	F	F
Co-reticulador	-	I
Iniciador	BPO 61,3 mmol/kg	BPO 61,3 mmol/kg
T > 50 ADR (°C)	120	100
T > 70 ADR (°C)	130	110
Reactividad del iniciador en BDDMA (min)	101	101

20 Como se puede observar de la tabla 9, la resina de poliéster a base de ácido itacónico se puede homopolimerizar, y de este modo la resina y el co-reticulador pueden ser los mismos.

Ejemplo 5. Co-reticuladores diferentes.

Tabla 10. Co-reticuladores diferentes.

Exp. nº	5.1	5.2	5.3	5.4
Resina	D	D	D	D
Co-reticulador	III	I	II	IV
Iniciador	Laurox® S 85,3 mmol/kg	Laurox® S 85,3 mmol/kg	BPO 85,3 mmol/kg	BPO 85,3 mmol/kg
WPU teórico del co-reticulador	504	204	383	580
Estado del co-reticulador	Amorfo	Cristalino	Amorfo	Amorfo
Tg o Tm del co-reticulador	Tg = 24°C	Tm = 90°C	Tg = 30°C	Tg = 41°C
T > 50 ADR (°C)	85	80	95	110
T > 70 ADR (°C)	90	90	100	115

5 Como se puede observar de la tabla 10, se pueden usar diferentes co-reticuladores en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención. También, se pueden emplear co-reticuladores tanto amorfos como cristalinos.

Ejemplo 6. Influencia del WPU del sistema de resina, del WPU de la resina y del WPU del co-reticulador sobre la temperatura de curado necesaria para obtener un recubrimiento en polvo aceptable

Tabla 11. Influencia del WPU

Exp. nº	6.1	6.2	6.3	ejemplo 6.1 comparativo
Resina	B	K	H	J
Co-reticulador	I	II	I	V
Iniciador	BPO	BPO	BPO	BPO
WPU teórico del co-reticulador	204	383	204	630
WPU real del co-reticulador	210	286	210	870
WPU real de la resina	530	1061	1130	1170
WPU del sistema de la resina (calculado a partir del WPU teórico del co-reticulador y del WPU real de la resina)	367	722	667	900
WPU real del sistema de la resina	370	724	670	1020
T > 50 ADR (°C)	90	115	115	150
T > 70 ADR (°C)	100	120	120	160

10 Como se puede observar de la tabla 11 anterior, el WPU del sistema de resina según se determina usando RMN ¹H (WPU real) necesita estar por debajo de 1000, preferiblemente por debajo de 900. Además, se prefiere que el WPU de la resina según se determina usando RMN ¹H (WPU real) esté por debajo de 1170, y/o que el WPU del co-reticulador según se determina usando RMN ¹H (WPU real) esté por debajo de 870 g/mol, preferiblemente 630 g/mol.

15

Ejemplo 7. Efecto de la cantidad del sistema de iniciación usada.

Tabla 12. Efecto de la cantidad del sistema de iniciación usada.

Exp. nº	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9
Resina	C	C	C	C	C	C	C	C	C
Co-reticulador	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Iniciador BPO (mmol/kg)	1,5	2,8	5,7	11,4	23,0	37,2	88,7	175,2	262,8
T > 50 ADR (°C)	>160	>160	140	115	100	85	80	80	80
T > 70 ADR (°C)	>160	>160	150	120	105	90	90	85	85

5 Como se puede observar de la tabla 12, la persona experta en la técnica puede determinar fácilmente usando experimentación normal la cantidad mínima del sistema de iniciación requerida para curar una composición de recubrimiento en polvo hasta un grado aceptable ($T_{>50\text{ ADR}}$ (°C) está por debajo de 130°C).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento en polvo curable por calor adecuada para ser curada a una temperatura de 60 a 130°C, que comprende:
 - un sistema de iniciación térmica y un sistema de resina
 - 5 - en la que la reactividad del sistema de iniciación térmica es tal que el sistema de iniciación térmica proporciona un tiempo de gel entre 2,5 y 1000 minutos a 60°C en dimetacrilato de butanodiol según se mide de acuerdo con DIN 16945 usando 1% en peso del sistema de iniciación térmica en 99% en peso de dimetacrilato de butanodiol
 - 10 - en la que la cantidad de sistema de iniciación térmica se selecciona de tal 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 por lo menos 50 frotamientos dobles de acetona
 - en la que el sistema de resina comprende una resina y un co-reticulador
 - en la que la resina contiene insaturaciones reactivas y en la que dichas insaturaciones reactivas son enlaces dobles carbono-carbono conectados directamente a un grupo extractor de electrones
 - 15 - en la que el co-reticulador se escoge del grupo de acrilatos, metacrilatos, ésteres vinílicos, éteres vinílicos, vinilamidas, éteres alquínicos, ésteres de alquino, alquinamidas, alquinaminas, éteres de propargilo, ésteres de propargilo, itaconatos, enaminas y mezclas de los mismos
 - en la que el peso por insaturación en el sistema de resina según se mide usando RMN ¹H está entre 100 y 1000 g/mol y
 - 20 - en la que la composición de recubrimiento en polvo es un sistema de un componente.
2. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según la reivindicación 1, en la que el sistema de iniciación térmica proporciona un tiempo de gel entre 6 y 1000 minutos.
3. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según la reivindicación 1, en la que el sistema de iniciación térmica proporciona un tiempo de gel entre 6 y 400 minutos.
- 25 4. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según la reivindicación 1, en la que el sistema de iniciación térmica proporciona un tiempo de gel entre 6 y 200 minutos.
5. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el sistema de iniciación térmica comprende un peróxido.
- 30 6. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según la reivindicación 5, en la que el peróxido es un percarbonato, un peréster o un peranhídrido.
7. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el sistema de iniciación térmica comprende un inhibidor.
8. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según la reivindicación 7, en la que el inhibidor se selecciona del grupo que consiste en compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles, fenotiazinas, hidroquinonas, benzoquinonas o mezclas de los mismos.
- 35 9. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según la reivindicación 7, en la que el inhibidor es una hidroquinona o un catecol o una mezcla de los mismos.
10. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que el sistema de iniciación térmica comprende un acelerador.
- 40 11. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según la reivindicación 10, en la que el acelerador se escoge del grupo de compuestos de metal de transición de metales de transición Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, o W.
12. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según la reivindicación 10, en la que el acelerador se escoge del grupo de compuestos de metal de transición de metales de transición Mn, Fe, Co o Cu.
- 45 13. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en la que los compuestos de metal de transición se escogen del grupo de sales o complejos de metales de transición o mezclas de los mismos.

14. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que la cantidad de sistema de iniciación térmica se escoge de manera que cuando se aplica la composición de recubrimiento en polvo curable por calor a un sustrato y se cura a una temperatura de 130°C durante 20 minutos, el recubrimiento resultante resiste al menos 70 frotamientos dobles de acetona.
- 5 15. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en la que la composición de recubrimiento en polvo curable por calor tiene un pico de entalpía de reacción de curado como máximo 60 minutos a 120°C y al menos 2,5 minutos a 60°C después del comienzo de una calorimetría de barrido diferencial isotérmica (DSC isotérmica).
- 10 16. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en la que el peso por insaturación del co-reticulador es menor que 630 g/mol, y/o en la que el peso por insaturación de la resina es menor que 1150 g/mol.
17. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en la que el co-reticulador se escoge del grupo de éteres vinílicos, ésteres vinílicos, metacrilatos, acrilatos, itaconatos y mezclas de los mismos.
- 15 18. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en la que la resina y el co-reticulador son iguales.
19. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18, en la que la resina tiene un peso molecular medio numérico (Mn) en el intervalo de 1.000 a 20.000 Da.
- 20 20. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en la que la resina tiene un peso por insaturación según se determina usando RMN ¹H mayor que 250 y menor que 1500 g/mol.
21. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en la que la resina tiene un peso por insaturación según se determina usando RMN ¹H mayor que 250 y menor que 1150 g/mol.
- 25 22. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en la que la resina tiene un peso por insaturación según se determina usando RMN ¹H mayor que 500 y menor que 1500 g/mol.
- 30 23. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en la que la resina tiene un peso por insaturación según se determina usando RMN ¹H mayor que 500 y menor que 1150 g/mol.
24. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-23, en la que el co-reticulador tiene un peso por insaturación según se determina usando RMN ¹H mayor que 150 y menor que 870 g/mol.
- 35 25. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-23, en la que el co-reticulador tiene un peso por insaturación según se determina usando RMN ¹H mayor que 150 y menor que 650 g/mol.
26. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-25, en la que las insaturaciones reactivas se basan en un ácido o anhídrido carboxílico insaturado.
- 40 27. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-25, en la que las insaturaciones reactivas se basan en ácido fumárico, ácido maleico y/o ácido itacónico.
28. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-25, en la que las insaturaciones reactivas se basan en ácido fumárico y/o ácido maleico.
29. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-28, en la que la resina es un poliéster.
- 45 30. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según la reivindicación 29, en la que la viscosidad de la resina de poliéster está en el intervalo de 2 a 30 Pa.s según se mide a 160°C usando un husillo de 30 mm a una velocidad de cizallamiento aplicada de 70 s⁻¹.
- 50 31. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-30, en la que la resina es amorfa, y dicha resina tiene una temperatura de transición vítrea según se mide vía calorimetría de barrido diferencial (DSC) a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. de al menos 25°C.

32. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-31, en la que la resina es un poliéster que tiene una temperatura de transición vítrea según se mide vía calorimetría de barrido diferencial (DSC) a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. de al menos 40°C.
- 5 33. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-31, en la que la resina es un poliéster que tiene una temperatura de transición vítrea según se mide vía calorimetría de barrido diferencial (DSC) a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. de al menos 40 y de como máximo 65°C.
34. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-33, en la que el co-reticulador se escoge del grupo de éteres vinílicos, ésteres vinílicos, (met)acrilatos, y mezclas de los mismos.
- 10 35. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-33, en la que el co-reticulador es un éter vinílico.
36. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-35, en la que la resina es una resina funcionalizada con hidroxilo y tiene un índice de acidez por debajo de 10 mg de KOH por g de resina.
- 15 37. La composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-36, en la que la resina tiene un índice de acidez menor que 5 mg de KOH por g de resina, y el co-reticulador es un éter vinílico o un éster vinílico.
38. Un procedimiento para la preparación de una composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-37, que comprende las etapas de:
- 20 a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento en polvo para obtener una premezcla
- b. calentar la premezcla en una extrusora, para obtener un extrusado
- c. enfriar el extrusado obtenido para obtener un extrusado solidificado, y
- d. romper el extrusado solidificado en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento en polvo.
- 25 39. Un procedimiento para recubrir un sustrato, que comprende las siguientes etapas:
- 1) aplicar una composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-37 a un sustrato para obtener un sustrato recubierto;
- 2) calentar el sustrato recubierto durante tal tiempo y a tal temperatura de manera que el recubrimiento se cura al menos parcialmente.
- 30 40. Un sustrato que está total o parcialmente recubierto con una composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-37.
41. Un sustrato que está total o parcialmente recubierto con un recubrimiento en polvo basado en una composición de recubrimiento en polvo curable por calor según una cualquiera de las reivindicaciones 1-37.
- 35 42. Uso de una composición de recubrimiento en polvo curable por calor de una cualquiera de las reivindicaciones 1-37 para recubrir un sustrato.
- 40 43. El uso según la reivindicación 42, en el que el sustrato es un sustrato sensible al calor seleccionado del grupo que consiste en sustrato plástico, sustrato de madera, sustrato de madera maciza, sustrato de madera dura, sustrato de madera blanda, contrachapado, chapado, tablero de partículas, tablero de fibra de baja densidad, tablero de fibra de densidad media, tablero de fibra de alta densidad, laminados de madera OSB (tableros de hebra orientada), madera aglomerada, sustratos de madera recubiertos por lámina metálica, madera construida por ingeniería, madera modificada con plástico, compuestos plásticos de madera (WPC), sustratos con fibras celulósicas, cartón o sustratos de papel, textil, sustratos de cuero, objetos que son una combinación de un sustrato metálico con una parte sensible al calor.