

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 237**

51 Int. Cl.:

C08K 3/00 (2006.01) **C09D 167/06** (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
C08L 67/06 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2011 PCT/EP2011/057294**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2011 WO2011138432**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2011 E 11717287 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2566923**

54 Título: **Composición de recubrimiento en polvo termocurable de curado a baja temperatura que comprende una resina de poliéster cristalina, una resina de poliéster amorfa, un agente de reticulación y un iniciador de radicales térmico**

30 Prioridad:

06.05.2010 EP 10162176
06.05.2010 EP 10162159

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MISEV, TOSKO ALEXANDAR;
MOLHOEK, LEENDERT JAN;
JANSEN, JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS;
WERF, VAN DER, NICOLE;
REIJMER, SVEN JOHAN WILBERT;
DRIJFHOUT, JAN PIETER y
WELLENBERG, PETER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 620 237 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 termocurable de curado a baja temperatura que comprende una resina de poliéster cristalina, una resina de poliéster amorfa, un agente de reticulación y un iniciador de radicales térmico.

Campo de la invención

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

10 Las composiciones de recubrimiento en polvo (denominadas habitualmente como "polvos") que son materiales sólidos, fluidos, finalmente divididos, secos, a temperatura ambiente y a presión atmosférica, han ganado una popularidad considerable en años recientes frente a composiciones de recubrimiento líquidas por una serie de razones. Por una parte, los recubrimientos en polvo son materiales que no dañan al usuario y al medioambiente, puesto que están prácticamente exentos de vehículos disolventes orgánicos volátiles dañinos que están normalmente presentes en composiciones de recubrimiento líquidas. Por lo tanto, los recubrimientos en polvo emiten pocos, si es que emiten, materiales volátiles al entorno cuando se curan. Esto elimina los problemas de emisión de disolvente asociados con las composiciones de recubrimiento líquidas, tales como la polución del aire y los peligros para la salud de los trabajadores empleados en operaciones de recubrimiento. Las composiciones de recubrimiento en polvo también son limpias y convenientes para usar puesto que se aplican de una forma limpia sobre el sustrato porque están en forma sólida seca. Los polvos se recogen fácilmente en el caso de derramarse y no requieren limpieza especial y suministros de contención del derramamiento, como si los requieren las composiciones de recubrimiento líquidas. Por lo tanto, mejora la higiene en el trabajo. Además, las composiciones de recubrimiento en polvo son esencialmente 100% reciclables, puesto que los polvos pulverizados se pueden recuperar y recombinar con alimentación de polvo reciente. El reciclaje de los recubrimientos líquidos durante la aplicación con frecuencia no se hace, lo que conduce a mayores costes de residuos y de eliminación de residuos peligrosos. Además, las composiciones de recubrimiento en polvo están listas para usar, es decir, no requieren diluyente.

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

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

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

55 Los sustratos sensibles al calor se pueden recubrir usando composiciones de recubrimiento en polvo curables por radiación, tal como se describe en el documento EP 0636669. Sin embargo, cuando se usan composiciones de recubrimiento en polvo muy pigmentadas, hay la posibilidad de que la radiación no penetre a través de la composición de recubrimiento en polvo dando como resultado un recubrimiento en polvo curado de manera desigual. También, cuando se usa radiación para curar una composición de recubrimiento en polvo sobre objetos tridimensionales complejos, la radiación puede no llegar a todos los rincones del objeto, dando como resultado también un recubrimiento curado de manera desigual. Por lo tanto, sigue habiendo necesidad de un sistema de curado alternativo que no tenga las desventajas mencionadas. Dicha alternativa puede ser una composición de recubrimiento en polvo térmicamente curable que se pueda curar a un grado aceptable de

temperaturas bajas de por ejemplo como máximo 130°C durante como máximo 20 minutos.

5 Las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables comprenden una resina de poliéster insaturado amorfa, por ejemplo, una resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas basadas en diácido y un agente de reticulación cristalino (por ejemplo, un éter vinílico de bajo peso molecular disponible en el comercio como
 10 Uracross™ P3307 de DSM Resins) y un iniciador térmico, son conocidas en la técnica por ser capaces de curado con un grado aceptable a bajas temperaturas y pueden proporcionar recubrimientos en polvo que tienen flexibilidad relativamente buena. No obstante, cuando se forman las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables, es conveniente usar agentes de reticulación amorfos que tienen un peso molecular sustancialmente mayor que Uracross™ P3307 por muchas razones; por ejemplo, para reducir el lixiviado del recubrimiento en polvo de las
 15 especies de bajo peso molecular que no han reaccionado; para equilibrar las propiedades tales como curado aceptable a bajas temperaturas, buena flexibilidad, buena lisura y/o adherencia. La flexibilidad es particularmente importante cuando se usa un recubrimiento sobre mobiliario, tal como sillas de madera y muebles de cocina. No se ha descrito una solución para este reto.

15 Además del deseo de una composición de recubrimiento en polvo que se pueda curar a baja temperatura, se desea también que dicha composición de recubrimiento en polvo todavía se pueda moler, tamizar, sea extruible y/o cure de manera uniforme. Esto es útil para polvos comercialmente viables, puesto que dichas composiciones se pueden preparar en talleres de pintura en polvo existentes sin inversiones importantes en nuevo equipo o procedimientos fundamentalmente diferentes. Además, sería conveniente proporcionar recubrimientos en polvo flexibles que puedan
 20 mantener tensiones del sustrato sin ser deslaminados y/o agrietados. Esto es especialmente útil cuando el artículo que se tiene que recubrir en polvo tiene una conformación tridimensional compleja y/o cuando se usa un recubrimiento sobre mobiliario, tal como sillas de madera/metal y muebles de cocina. Además, sería conveniente tener composiciones de recubrimiento en polvo que puedan presentar un conjunto de propiedades equilibradas como se describe en la presente memoria, tanto en los casos donde el agente de reticulación es amorfo como cristalino.

25 Por lo tanto, un objeto de la invención es abordar algunos o todos los problemas identificados en la presente memoria.

Por lo tanto, ampliamente de acuerdo con la invención, se proporciona una composición de recubrimiento en polvo termocurable que comprende:

- i) al menos una resina de poliéster cristalina presente en una cantidad como máximo de 90% en peso; y
- 30 ii) al menos una resina de poliéster amorfa; y
- iii) al menos un agente de reticulación; y
- iv) al menos un iniciador de radicales térmico,

en donde

35 - la al menos una resina de poliéster cristalina y/o la al menos una resina de poliéster amorfa tienen insaturaciones etilénicas de diácido;

- el al menos un agente de reticulación es cristalino o amorfo;

40 - el al menos un agente de reticulación tiene insaturaciones reactivas que pueden reaccionar con las insaturaciones etilénicas de las insaturaciones etilénicas de diácido de la al menos una resina de poliéster cristalina y/o la al menos una resina de poliéster amorfa que se van a reticular, dichas insaturaciones del agente de reticulación son diferentes de las insaturaciones de la al menos una resina de poliéster cristalina y de las insaturaciones de la al menos una resina de poliéster amorfa;

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

45 La composición termocurable de la invención se puede curar en un grado aceptable a temperatura baja, por ejemplo, como máximo 130°C durante como máximo 20 minutos. La composición de la invención se puede molar, tamizar y extruir. Después de curado por calor, la composición puede formar recubrimientos en polvo que pueden presentar también un buen equilibrio de propiedades entre buena flexibilidad, buena lisura y buena adherencia. También se encontró sorprendentemente que las composiciones de la invención pueden presentar un conjunto de propiedades equilibradas como se describe en la presente memoria, tanto en los casos donde el agente de reticulación es amorfo como cristalino.

50 La composición de la invención se puede usar adecuadamente sobre sustrato sensible al calor y/o no sensible al calor, incluso si la composición está muy pigmentada, o si la composición se usa sobre un artículo tridimensional complejo. Además, puesto que no es necesario usar mucha energía para curar la composición de recubrimiento en polvo, la composición de la invención también tiene beneficios medioambientales.

Salvo que se exponga otra cosa, la cantidad total (% en peso) de i) + ii) + iii) es igual a 100%.

Preferiblemente, la al menos una resina de poliéster cristalina y la al menos una resina de poliéster amorfa de la composición de la invención, tienen cada una insaturaciones etilénicas de diácido.

5 Preferiblemente, el al menos un agente de reticulación de la composición de la invención tiene un Mn teórico menor de 2.200.

Preferiblemente, el al menos un poliéster cristalino de la composición de la invención está presente en una cantidad de al menos 6% en peso y como máximo de 90% en peso.

Preferiblemente, el al menos un poliéster cristalino de la composición de la invención está presente en una cantidad de al menos 20% en peso y como máximo de 55% en peso.

10 Preferiblemente, la al menos una resina de poliéster cristalina y la al menos una resina de poliéster amorfa de la composición de la invención, tienen cada una un Mn teórico de 2.200 Da y como máximo de 8.000 Da.

Preferiblemente, el al menos un agente de reticulación de la composición de la invención es cristalino.

Preferiblemente, el al menos un agente de reticulación de la composición de la invención es cristalino y está presente en una cantidad de al menos 17,5% en peso basado en la cantidad total de i) + ii) + iii).

15 Preferiblemente, la insaturación etilénica de diácido es una insaturación etilénica de ácido 2-butenodioico.

Preferiblemente, el al menos un agente de reticulación de la composición de la invención es un éter vinílico o un éster vinílico.

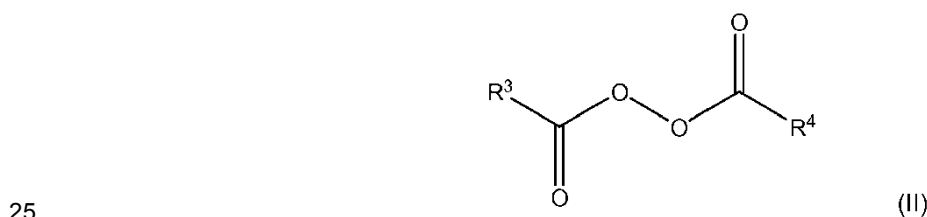
Preferiblemente, el iniciador de radicales térmico de la composición de la invención es un peróxido seleccionado del grupo de perésteres y monopercarbonatos de acuerdo con la fórmula (I)



en donde R¹ representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, un arilo C₆₋₂₀ u OR⁵,

en donde R⁵ representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido o un arilo C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido; R² representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido o un arilo C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido; y

peranhídridos de fórmula (II)



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

Preferiblemente, R² representa terc-butilo.

30 Preferiblemente, R¹ representa fenilo y R² representa terc-butilo.

Preferiblemente, R³ y R⁴ representan ambos fenilo o representan ambos undecano.

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

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

En la composición de la invención, la cantidad de al menos una resina de poliéster cristalina es preferiblemente al menos 0,05, más preferiblemente al menos 2, incluso más preferiblemente al menos 6, lo más preferiblemente al menos 7, especialmente al menos 10, más especialmente al menos 15, incluso más especialmente al menos 17,5, lo más especialmente al menos 19, por ejemplo, al menos 20% en peso basado en la cantidad total de i) + ii) + iii). Preferiblemente, la cantidad de al menos una resina de poliéster cristalina es como máximo 90, más preferiblemente como máximo 80, incluso más preferiblemente como máximo 75, lo más preferiblemente como máximo 70, especialmente como máximo 65, más especialmente como máximo 60, lo más especialmente como máximo 55, por ejemplo, como máximo 50, por ejemplo como máximo 40% en peso basado en la cantidad total de i) + ii) + iii). En la composición de la invención, la cantidad de componente cristalino está preferiblemente en el intervalo de 15-40% en peso basado en la cantidad total de i) + ii) + iii).

En la composición de la invención, la cantidad de al menos una resina de poliéster amorfa es preferiblemente al menos 0,05, más preferiblemente al menos 2, incluso más preferiblemente al menos 6, lo más preferiblemente al menos 7 especialmente al menos 10, más especialmente al menos 15, incluso más especialmente al menos 17,5, lo más especialmente al menos 19, por ejemplo, al menos 20% en peso basado en la cantidad total de i) + ii) + iii). Preferiblemente, la cantidad de al menos una resina de poliéster amorfa es como máximo 96, más preferiblemente como máximo 91, incluso más preferiblemente como máximo 85, lo más preferiblemente como máximo 75, especialmente como máximo 72, más especialmente como máximo 65%, lo más especialmente como máximo 60, por ejemplo, como máximo 55% en peso basado en la cantidad total de i) + ii) + iii). En la composición de la invención, la cantidad de al menos una resina de poliéster amorfa está preferiblemente en el intervalo de 20-55% en peso basado en la cantidad total de i) + ii) + iii).

En la composición de la invención, la cantidad de al menos un agente de reticulación preferiblemente es al menos 4, más preferiblemente al menos 4,5, incluso más preferiblemente al menos 6, los más preferiblemente al menos 7, especialmente al menos 10, más especialmente al menos 15, incluso más especialmente al menos 16, lo más especialmente al menos 17,5, por ejemplo, al menos 19, por ejemplo, al menos 20, por ejemplo, al menos 30% en peso basado en la cantidad total de i) + ii) + iii). Preferiblemente, la cantidad del al menos un agente de reticulación es como máximo, 85, preferiblemente como máximo 70, incluso más preferiblemente como máximo 65, lo más preferiblemente como máximo 60, especialmente como máximo 55, más especialmente como máximo 50, incluso más especialmente como máximo 45, por ejemplo, como máximo 40 en peso basado en la cantidad total de i) + ii) + iii). En la composición de la invención, en el caso de que el al menos un agente de reticulación sea cristalino, entonces la cantidad del al menos un agente de reticulación preferiblemente está en el intervalo de 16-40% en peso basado en la cantidad total de i) + ii) + iii). En la composición de la invención, en el caso de que el al menos un agente de reticulación sea amorfo, entonces la cantidad del agente de reticulación preferiblemente está en el intervalo de 30-55% en peso basado en la cantidad total de i) + ii) + iii).

Definiciones

Por "curar en un grado aceptable a bajas temperaturas" se entiende que el recubrimiento en polvo cuando se cura a, como máximo 130°C durante como máximo 20 minutos, puede resistir al menos 100 dobles frotados con acetona (DFA).

Por "buena flexibilidad" se entiende en la presente memoria que un recubrimiento en polvo presentaba al menos 0,8 mm de profundidad mínima de indentación para producir fallo cuando se mide usando el ensayo de embutición según la norma ISO 1520:2006. Los recubrimientos en polvo más preferidos tienen al menos 1,0 mm de profundidad mínima de indentación para producir fallo.

Por "buena adherencia" se entiende en la presente memoria que la adherencia de un recubrimiento en polvo se caracteriza como G0 a G2 en una escala de G0 (la mejor adherencia) a G5 (la peor adherencia) cuando se mide según un ensayo de corte cruzado ('Gitterschnitt') de acuerdo con la norma ISO 2409 (edición 3, con fecha 15 de mayo de 2007) como se describe en la presente memoria. Los recubrimientos en polvo más preferidos tienen adherencia en el intervalo de G0 a G1.

Por "buena lisura" (en la bibliografía, el término "lisura" también se denomina "fluencia") se entiende en la presente memoria que la lisura de un recubrimiento en polvo se caracterizaba como igual a o mayor que 2 en una escala que varía de 1 a 10, y se midió como se describe en la presente memoria. La clasificación de la lisura es de 1 a 10, representando 1 el recubrimiento más rugoso y representando 10 el recubrimiento más liso. Son más preferidos los recubrimientos en polvo que tienen lisura igual o mayor que 3, incluso más preferiblemente igual o mayor que 4, lo más preferiblemente igual o mayor que 5.

Por "curado" se entiende en la presente memoria el procedimiento de quedar "endurecido" es decir formar una red reticulada de manera irreversible (la denominada "forma curada"), un material que ya no puede fluir, fundir o disolver. En la presente memoria, los términos "curado", "curar" y "reticular" se usan indistintamente. Preferiblemente, el curado de la composición de recubrimiento en polvo termocurable de la invención tiene lugar usando calor y en ese caso el curado se puede denominar "termocurado". Por claridad, el término termocurado no incluye curado inducido por ultravioleta (UV) o haz electrónico. Opcionalmente, se puede usar una combinación de calor y presión para curar las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables de la invención. En el contexto de la invención, el

término “termocurar” no excluye la aplicación de presión junto con calor con el fin de curar las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables de la invención.

Por “temperatura ambiente” se entiende en la presente memoria una temperatura de 23°C.

5 Una “resina” se entiende en la presente memoria que tiene el mismo significado que tiene para un experto en la química de polímeros termoendurecibles, en concreto, un polímero de bajo peso molecular que tiene restos reactivos tales como por ejemplo insaturaciones etilénicas, dicho polímero puede reticularse. El término “peso molecular bajo” significa un peso molecular medio numérico teórico (Mn) que se encuentra entre 2.200 y 20.000 Da. Preferiblemente, el Mn es como máximo 15.000 Da, incluso más preferiblemente es como máximo 8.000, lo más preferiblemente es como máximo 7.000, especialmente es como máximo 6.000, más especialmente es como 10 máximo 5.000 Da. Preferiblemente, el Mn es al menos 2.250, más preferiblemente es al menos 2.300, incluso más preferiblemente es al menos 2.350, lo más preferiblemente es al menos 2.400 Da. Una resina puede ser, por ejemplo, un poliéster de peso molecular bajo, especialmente un poliéster de peso molecular bajo que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico. Por lo tanto, una resina de poliéster es un poliéster con un Mn teórico como se ha descrito antes en el mismo párrafo. En el caso de una resina pura, estos restos reactivos 15 mediante una reacción química preferiblemente inducida por medio de calor, conectan finalmente las cadenas poliméricas entre sí por la formación de enlaces covalentes permanentes (reticulación), dando como resultado la resina curada. Una resina se clasifica como con función ácida en el caso de que su índice de hidroxilo (IOH) sea menor que su índice de acidez (IA). Una resina se clasifica como hidroxifuncional en el caso de que su índice de acidez sea menor que su índice de hidroxilo. En el contexto de la invención, el índice de acidez de una resina (IA en mg de KOH/g de resina) se mide por valoración de acuerdo con la norma ISO 2114-2000, mientras el índice de hidroxilo de una resina (IOH en mg de KOH/g de resina) se mide usando la norma ISO 4629-1978. El índice de acidez de una resina de poliéster es una medida de la cantidad de grupos ácido en la resina de poliéster mientras que el índice de hidroxilo de una resina de poliéster es una medida para la cantidad de grupos hidroxilo en la resina de poliéster.

25 Por “agente de reticulación ” o “co-reticulador” se entiende en la presente memoria cualquier monómero orgánico, oligómero o polímero que tiene insaturaciones que se pueden hacer reaccionar con las insaturaciones etilénicas de una resina insaturada que se va a reticular, dichas insaturaciones del agente de reticulación son diferentes de las de la resina insaturada, teniendo el agente de reticulación un Mn que está en el intervalo de al menos 100 a como máximo 20.000 Da. Los agentes de reticulación preferidos tienen un Mn menor que 2.200 Da. El agente de 30 reticulación, se puede seleccionar del grupo de componentes que llevan grupos acrilato, metacrilato, éster vinílico, éter vinílico, vinilamida, éter de alquino, éster de alquino, alquinamida, alquinamina, éter propargílico, éster propargílico, itaconato, enamina, tiol, alilo (o combinaciones de los mismos) y/o mezclas de los componentes mencionados antes. El agente de reticulación puede ser un compuesto, un oligómero o un polímero. El agente de reticulación puede ser una combinación de un componente amorfo con uno cristalino y/o incluso con uno líquido. Un 35 ejemplo de agente de reticulación líquido es un acetato de vinilo. Un ejemplo de un agente de reticulación que es un polímero es una resina de poliéster con insaturaciones etilénicas de ácido itacónico; dicha resina de poliéster se puede obtener de ácido itacónico y/o derivados del mismo.

Por “composición” se entiende en la presente memoria la combinación y/o mezcla de distintas sustancias químicas y/o componentes para formar un total.

40 Por “polvo” se entiende en la presente memoria, una sustancia sólida sustancialmente seca reducida a un estado de partículas sueltas, finas, en la que las partículas individuales tienen un tamaño máximo de partículas de como máximo 130 µm a 23°C y a presión atmosférica, por ejemplo, un tamaño de partículas de como máximo 110 µm, por ejemplo de como máximo 90 µm a 23°C. Se define una partícula como un objeto pequeño que: a) tiene dimensiones lineales medias como se describe en la presente memoria en lo sucesivo, y b) se comporta como una unidad 45 completa en términos de su transporte y propiedades. La distribución de tamaño de partículas (DTP) de un polvo es una lista de valores o una función matemática que define las cantidades relativas de partículas presentes, clasificadas de acuerdo con el tamaño. Las expresiones “tamaño de partículas” y “distribución de tamaño de partículas” se usarán de manera intercambiable en el contexto de la invención cuando se usan en relación a un polvo. El método usado para medir el tamaño de partículas del material granular de acuerdo con la invención es 50 análisis granulométrico. De acuerdo con esto, el polvo se separa en tamices de diferentes tamaños. Así, la DTP se define en términos de intervalos discretos de tamaño: por ejemplo, “el % de polvo de muestra que tiene tamaño de partículas en el intervalo de 80 micrómetros a 90 micrómetros”, cuando se usan tamices de estos tamaños.

Por “sustancialmente seco” se entiende en la presente memoria que el componente no contiene nada de agua o humedad añadida deliberadamente pero el componente puede contener humedad absorbida de la atmósfera en una 55 cantidad de hasta 30, preferiblemente hasta 20% p/p basado en el peso total del componente.

Por “composición de recubrimiento en polvo termocurable” se entiende en la presente memoria una composición en la forma de un polvo a 23°C, dicha composición tiene la capacidad de curar con el calentamiento. Para claridad, la composición de la invención es termocurable.

El término “(semi)cristalino” indica tanto cristalino como semicristalino.

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

5 Por "amorfo" se entiende en la presente memoria que un componente tiene una entalpía de fusión (ΔH_f) menor que 40 J/g. Preferiblemente, el componente amorfo no tiene una temperatura de fusión (T_f).

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

La expresión "insaturación etilénica" como se usa en la presente memoria significa insaturación de doble enlace carbono-carbono reactivo con configuración *cis* o *trans* y no incluye insaturación aromática, enlace triple carbono-carbono, insaturación carbono-heteroátomo.

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

Por "iniciador de radicales térmico" se entiende en la presente memoria cualquier compuesto orgánico que tras calentamiento puede generar radicales libres e iniciar reticulación radicalica en la composición de la invención.

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

Por "recubrimiento en polvo" se entiende en la presente memoria la forma curada parcial o totalmente de la composición de recubrimiento en polvo termocurable de la invención.

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

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

30 La expresión "insaturaciones etilénicas de diácido" como se usa en la presente memoria significa insaturaciones etilénicas que se pueden obtener a partir de cualquier isómero de un diácido insaturado y/o derivados del mismo, tal como por ejemplo insaturaciones etilénicas que se pueden obtener de un diácido seleccionado del grupo de ácido 2-butenodioico, ácido 2-metil-2-butenodioico, ácido itacónico y mezclas de los mismos.

35 Por "resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de diácido" se entiende en la presente memoria, una resina de poliéster que comprende insaturaciones etilénicas que se pueden obtener a partir de cualquier isómero de diácidos insaturados y/o derivados de los mismos, por ejemplo, de cualesquiera isómeros de los siguientes monómeros: ácido 2-butenodioico, ácido 2-metil-2-butenodioico, ácido itacónico. Los derivados de cualquier isómero de diácidos insaturados incluyen ésteres, anhídridos, sales de ácido. El ácido fumárico y el ácido maleico son isómeros de ácido 2-butenodioico. El ácido maleico es el isómero *cis* del ácido 2-butenodioico, mientras que el ácido fumárico es el isómero *trans* del ácido 2-butenodioico. El ácido citracónico y el ácido mesacónico son isómeros del ácido 2-metil-2-butenodioico. El ácido citracónico es el isómero *cis* del ácido 2-metil-2-butenodioico, mientras que el ácido mesacónico es el isómero *trans* del ácido 2-metil-2-butenodioico. La "resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de diácido" se puede preparar, por ejemplo, a partir de los ácidos fumárico, maleico, itacónico, citracónico y/o mesacónico, derivados de los mismos y/o mezclas de los mismos.

45 Por "resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico" se entiende en la presente memoria, una resina de poliéster que comprende insaturaciones etilénicas que se pueden obtener a partir de cualquier isómero del ácido 2-butenodioico y/o derivados del mismo. Los derivados de cualquier isómero del ácido 2-metil-2-butenodioico incluyen ésteres, anhídridos, sales de ácido. La "resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico" se puede preparar por ejemplo a partir de los ácidos fumárico y/o maleico, derivados de los mismos y/o mezclas de los mismos. Los derivados del ácido fumárico y del ácido maleico incluyen ésteres, anhídridos, sales de ácido. El ácido maleico y el anhídrido del ácido maleico isomerizan parcialmente al ácido fumárico cuando se usan en la síntesis de una resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.

Insaturación basada en ácido fumárico es un término informal usado en la presente memoria para indicar insaturación derivada del ácido fumárico, sus isómeros, p. ej., ácido maleico y/o derivados de los mismos.

Algunos restos, especies, grupos, unidades que se repiten, compuestos, oligómeros, polímeros, materiales,

mezclas, composiciones y/o formulaciones que comprenden y/o se usan en alguna parte o en toda la invención descrita en la presente memoria, puede existir como una o más formas diferentes, tales como cualquiera de las de la siguiente lista no exhaustiva: estereoisómeros (tales como enantiómeros (p. ej., formas E y/o Z), diastereoisómeros y/o isómeros geométricos); tautómeros (p. ej., formas ceto y/o enol). La invención comprende y/o usa todas dichas formas que son eficaces como se define en la presente memoria.

Por "Mn" se entiende en la presente memoria el peso molecular medio numérico teórico y se calcula como se muestra en los ejemplos a menos que se indique de otro modo.

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

Por "pph" se entiende en la presente memoria partes de un ingrediente en la composición de la invención por cien partes de resinas y agente de reticulación.

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

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

Por "lámpara de IR (N)" se entiende en la presente memoria que indica tanto una lámpara de IR cercano como una lámpara de IR.

Para todos los límites superiores e inferiores de cualquier parámetro proporcionado en la presente memoria, el valor límite está incluido en cada intervalo para cada parámetro. Todas las combinaciones de valores mínimos y máximos de los parámetros descritos en la presente memoria se pueden usar para definir los intervalos de los parámetros para diversas realizaciones y preferencias de la invención. Por claridad, la expresión "menor que un valor" no incluye ese valor. Por ejemplo, un compuesto que tiene un Mn menor que 2.200 Da, se entiende en la presente memoria que el Mn del compuesto puede ser cualquier valor de hasta, pero no incluye 2.200 Da. Por claridad, la expresión "al menos un valor" incluye ese valor. Por ejemplo, un compuesto que tiene un Mn de al menos 2.200 Da, se entiende en la presente memoria que el Mn del compuesto puede ser cualquier valor desde e incluyendo 2.200 Da.

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

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

Se entenderá que la suma total de cualquier cantidad expresada en la presente memoria como porcentajes no puede exceder de 100% (permitiendo errores de redondeo). Por ejemplo, la suma de todos los componentes de los que está constituida la composición de la invención (o su parte o partes) puede comprender, cuando se expresa como un porcentaje en peso (u otro) de la composición (o su o sus mismas partes), total 100% permitiendo errores de redondeo. Sin embargo, cuando una lista de componentes no es exhaustiva la suma del porcentaje para cada uno de dichos componentes puede ser menor que 100% para permitir un cierto porcentaje para cantidad o

cantidades adicionales de cualquier componente adicional que pueda no ser descrito de manera explícita en la presente memoria. A menos que se indique de otro modo, la cantidad total (% en peso) de i) + ii) + iii) es igual a 100%.

- 5 Salvo que el contexto indique claramente otra cosa, como se usa en la presente memoria, las formas en plural de los términos en la presente memoria (por ejemplo, composición, componente, resina, polímero) debe interpretarse que incluyen la forma singular y viceversa.

Resinas y mezclas de las mismas

La composición de la invención puede tener un componente amorfo y un componente cristalino.

- 10 El componente amorfo puede ser, por ejemplo, un compuesto orgánico amorfo, un oligómero amorfo, un polímero amorfo o cualquier combinación o mezclas de los mismos, por ejemplo, un oligómero amorfo y un polímero amorfo, dos polímeros amorfos diferentes, dos polímeros amorfos diferentes y un oligómero amorfo, un compuesto amorfo y un polímero amorfo, etc.

El compuesto amorfo tiene un Mn teórico menor que 400 Da.

Un ejemplo de oligómero amorfo incluye un agente de reticulación como se describe en la presente memoria.

- 15 El oligómero amorfo tiene un Mn teórico de al menos 400 Da y menor que 2.200 Da.

El polímero amorfo tiene un Mn teórico de al menos 2.200 Da. Un ejemplo de un polímero amorfo incluye resinas amorfas, por ejemplo, poliésteres amorfos, poliácridatos amorfos (resinas acrílicas), poliuretanos amorfos, resinas epoxídicas amorfas, poliamidas amorfas, poliesteramidas amorfas, policarbonatos amorfos, poliureas amorfas etc., así como mezclas de los mismos.

- 20 El componente amorfo preferiblemente tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 20°C, por ejemplo, una T_g de al menos 25°C, más preferiblemente al menos 40°C, incluso más preferiblemente al menos 45°C y/o una T_g de como máximo 80°C, más preferiblemente como máximo 65°C, incluso más preferiblemente como máximo 60°C, por ejemplo, como máximo 55°C, por ejemplo, como máximo 50°C.

- 25 Preferiblemente, la viscosidad a 160°C del componente amorfo medida usando el método descrito en la presente memoria está en el intervalo de 2 a 50 Pa.s medida a 160°C.

- 30 En la composición de la invención, la cantidad del componente amorfo es preferiblemente al menos 0,05, más preferiblemente al menos 2, incluso más preferiblemente al menos 6, lo más preferiblemente al menos 7, especialmente al menos 10, más especialmente al menos 15, incluso más especialmente al menos 17,5, lo más especialmente al menos 19, por ejemplo, al menos 20% en peso basado en la cantidad total de resinas y agente de reticulación. Preferiblemente la cantidad de componente amorfo es como máximo 96, más preferiblemente como máximo 91, incluso más preferiblemente como máximo 85, lo más preferiblemente como máximo 75, especialmente como máximo 72, más especialmente como máximo 65, lo más especialmente como máximo 60, por ejemplo, como máximo 55% en peso basado en la cantidad total de resinas y agente de reticulación. En la composición de la invención, la cantidad de componente cristalino está preferiblemente en el intervalo de 20-55% en peso basado en la cantidad total de resinas y agente de reticulación.
- 35

El componente cristalino puede ser, por ejemplo, un compuesto orgánico cristalino, un oligómero cristalino, un polímero cristalino o cualquier combinación o mezcla de los mismos, por ejemplo, un oligómero cristalino y un polímero cristalino, dos polímeros cristalinos diferentes, dos polímeros cristalinos diferentes y un oligómero cristalino, un compuesto cristalino y un polímero cristalino, etc.

- 40 Un ejemplo de un compuesto cristalino incluye ésteres vinílicos y éteres vinílicos cristalinos. En el marco de la invención, un compuesto tiene un Mn teórico menor que 400 Da.

Un ejemplo de oligómero cristalino incluye un agente de reticulación como se describe en la presente memoria. El oligómero cristalino tiene un Mn teórico de al menos 400 Da y menor que 2.200 Da.

- 45 El polímero cristalino tiene un Mn teórico de al menos 2.200 Da. Un ejemplo de un polímero cristalino incluye resinas cristalinas, por ejemplo, poliésteres cristalinos, poliácridatos cristalinos (resinas acrílicas), poliuretanos cristalinos, resinas epoxídicas cristalinas, poliamidas cristalinas, poliesteramidas cristalinas, policarbonatos cristalinos, poliureas cristalinas etc., así como mezclas de los mismos.

- 50 El componente cristalino preferiblemente tiene una temperatura de fusión (T_f) de al menos 30°C, por ejemplo, una temperatura de fusión de al menos 40°C. Preferiblemente, la T_f del componente cristalino no es mayor que 200°C, más preferiblemente no mayor que 180°C, incluso más preferiblemente no mayor que 160°C, incluso más preferiblemente no mayor que 140°C, lo más preferiblemente no mayor que 120°C.

Preferiblemente, el componente cristalino tiene una temperatura de cristalización (T_c) de al menos 30°C, por

ejemplo, una T_c de al menos 40°C. Preferiblemente, la T_c del componente cristalino no es mayor que 200°C, más preferiblemente no mayor que 180°C, incluso más preferiblemente no mayor que 160°C, incluso más preferiblemente no mayor que 140°C, lo más preferiblemente no mayor que 120°C.

5 La T_c del componente cristalino es menor que su T_f . Preferiblemente la T_c del componente cristalino es como máximo 55°C menor que su T_f , por ejemplo como máximo 40°C, por ejemplo como máximo 25°C. Si el componente cristalino tiene una temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de transición vítrea es preferiblemente al menos -70°C, más preferiblemente -50°C, incluso más preferiblemente al menos -30°C, incluso más preferiblemente al menos -20°C, lo más preferiblemente al menos -10°C, especialmente al menos 0°C, más especialmente al menos 10°C, incluso más especialmente al menos 20°C.

10 Preferiblemente, la viscosidad del componente cristalino medida usando el método descrito en la presente memoria está en el intervalo de 0,1 a 30 Pa.s.

En la composición de la invención, la cantidad del componente cristalino es preferiblemente al menos 0,05, más preferiblemente al menos 2, incluso más preferiblemente al menos 6, lo más preferiblemente al menos 7, especialmente al menos 10, más especialmente al menos 15, incluso más especialmente al menos 17,5, lo más especialmente al menos 19, por ejemplo, al menos 20% en peso basado en la cantidad total de resinas y agente de reticulación. Preferiblemente la cantidad del componente cristalino es como máximo 90, más preferiblemente como máximo 80, incluso más preferiblemente como máximo 75, lo más preferiblemente como máximo 70, especialmente como máximo 65, más especialmente como máximo 60, lo más especialmente como máximo 55, por ejemplo, como máximo 50, por ejemplo como máximo 40% en peso basado en la cantidad total de resinas y agente de reticulación.

20 En la composición de la invención, la cantidad del componente cristalino está preferiblemente en el intervalo de 15-40% en peso basado en la cantidad total de resinas y agente de reticulación.

La composición de la invención preferiblemente comprende resinas de poliéster, más preferiblemente resinas de poliéster insaturadas, incluso más preferiblemente resinas de poliéster que tienen insaturaciones etilénicas de diácido, lo más preferiblemente resinas de poliéster que tienen insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenedioico.

25 Las resinas de poliéster de la invención pueden ser amorfas o cristalinas.

Las resinas de poliéster de la composición de la invención pueden ser amorfas o cristalinas.

Las resinas de poliéster en general son productos de policondensación de polialcoholes y ácidos policarboxílicos. De acuerdo con la invención, una resina de poliéster preferiblemente es el producto de policondensación de polialcoholes y ácidos policarboxílicos, más preferiblemente una resina de poliéster es el producto de policondensación de ácidos dicarboxílico, dialcoholes (dioles) y alcoholes trifuncionales o ácidos carboxílicos.

30

Los ejemplos de ácidos policarboxílicos, especialmente ácidos dicarboxílicos que se pueden usar en la preparación de una resina de poliéster incluyen el ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido 2,6-naftalenedicarboxílico y ácido 4,4'-oxibisbenzoico, ácido 3,6-dicloroftálico, ácido tetracloroftálico ácido, tetrahidroftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido ftálico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido adipico, ácido succínico y ácido trimelítico. Estos ácidos policarboxílicos 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 inferior. También se pueden usar mezclas de ácidos policarboxílicos. Además, se pueden usar ácidos hidroxicarboxílicos y lactonas. Los ejemplos incluyen ácido hidroxipiválico y ϵ -caprolactona.

35

Los polialcoholes, en particular dioles, se pueden hacer reaccionar con los ácidos carboxílicos o sus análogos como se ha descrito antes, para preparar resinas de poliéster. Los 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-dimetilciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano, el éster de neopentilglicol del ácido hidroxipiválico y 4,8-bis-(hidroximetil)tríciclo[5,2,1,0]decano (= triciclodecanodimetilol) y 2,3-butenodiol.

40

45

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

Los alcoholes o ácidos carboxílicos trifuncionales o con más grupos funcionales se pueden usar para obtener poliésteres ramificados. Los ejemplos de alcoholes o ácidos carboxílicos trifuncionales o con más grupos funcionales, adecuados, incluyen, pero no se limitan a glicerol, hexanotriol, trimetiletano, trimetilpropano, pentaeritritol y sorbitol, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico ácido dimetilolpropiónico (DMPA). Para obtener los poliésteres ramificados, se pueden usar monómeros trifuncionales tales como el trimetilolpropano.

50

Los poliésteres se pueden preparar por métodos de polimerización conocidos en general, habituales, por esterificación y/o transesterificación convencional o por esterificación y/o transesterificación mediante el uso de una enzima. Por ejemplo, si es necesario, se pueden usar catalizadores de esterificación habituales tales como, por

55

ejemplo, dihidróxido de butilcloroestaño, óxido de dibutilestaño, titanato de tetrabutilo o ácido butilestannoico. Los ejemplos de cantidades de estos catalizadores de esterificación usados están normalmente en aproximadamente de 0,1% en peso basado en el peso total de la resina de poliéster.

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

10 Las resinas de poliéster de las composiciones de la invención también pueden tener insaturaciones etilénicas de diácido. Se describen en la presente memoria ejemplos de cómo introducir insaturaciones etilénicas de diácido, tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, en la resina de poliéster. Las insaturaciones etilénicas de diácido pueden estar presentes en la cadena principal del poliéster, colgando del (de la cadena principal del) poliéster, en el extremo del poliéster o en una combinación de estas posiciones. Preferiblemente, los poliésteres que tienen insaturaciones etilénicas de diácido, tienen diácidos seleccionados del grupo de ácido 2-butenodioico, ácido itacónico y mezclas de los mismos, más preferiblemente, del grupo de diácidos seleccionados del grupo de ácido fumárico, ácido maleico y mezclas de los mismos. Los ejemplos de cómo introducir insaturaciones etilénicas de diácido en el poliéster se describen más adelante. La insaturación etilénica de diácido se puede construir en la cadena principal del poliéster, por ejemplo, haciendo reaccionar un monómero con grupos funcionales hidroxilo (tal como los polialcoholes mencionados antes) con un monómero de diácido insaturado como se ha mencionado antes. También se puede conectar la insaturación etilénica de diácido al extremo (o extremos) del poliéster, por ejemplo haciendo reaccionar un grupo funcional hidroxilo terminal del poliéster con un monómero de diácido insaturado o su correspondiente anhídrido como se ha mencionado antes.

20 El peso por insaturación etilénica (PPI) teórico de la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de diácido, tales como por ejemplo insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, es preferiblemente al menos 250, más preferiblemente al menos 300, incluso más preferiblemente al menos 350, lo más preferiblemente al menos 400 g/mol. Preferiblemente, el PPI de la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de diácido, tales como por ejemplo insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, es como máximo 2000, más preferiblemente como máximo 1500, incluso más preferiblemente como máximo 1300, lo más preferiblemente como máximo 1200 g/mol, especialmente como máximo 1000 g/mol, por ejemplo, como máximo 850 g/mol.

25 El índice de acidez de un poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de diácido puede estar en el intervalo de 0 a 250, por ejemplo, de 0 a 60 mg de KOH/g del poliéster. El índice de hidroxilo de un poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de diácido en la composición de recubrimiento de la presente invención, normalmente está en el intervalo de 0 a 70 mg de KOH por g de poliéster, por ejemplo, en el intervalo de 10 a 70 mg de KOH/g de poliéster.

30 Preferiblemente, la resina en la composición de recubrimiento en polvo de la invención, es una resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de diácido, dicha resina de poliéster se puede obtener a partir de al menos los siguientes monómeros: diácido insaturado, ácido tereftálico, neopentilglicol y/o propilenglicol. Para obtener poliésteres ramificados se pueden usar monómeros trifuncionales tales como trimetilolpropano.

35 Las resinas de poliéster que tienen insaturaciones etilénicas de diácido pueden ser amorfas o cristalinas.

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

40 Si la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de diácido es amorfa, preferiblemente la temperatura de transición vítrea (T_g) y la viscosidad (η) a 160°C, son como se han ilustrado para el componente amorfo. El M_n teórico de una resina de poliéster amorfa que tiene insaturaciones basadas en diácido, puede estar por ejemplo en el intervalo de 2.200 Da a 20.000 Da. Preferiblemente el M_n teórico de una resina de poliéster amorfa que tiene insaturaciones etilénicas de diácido es como máximo 15.000 Da, más preferiblemente como máximo 10.000, incluso más preferiblemente como máximo 8.000Da, lo más preferiblemente como máximo 5.000 Da.

45 Si la resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de diácido es cristalina, preferiblemente la viscosidad, la T_f , T_c y ΔH_f son como se ilustran para el componente cristalino. El M_n de la resina de poliéster cristalina que tiene insaturaciones basadas en diácido puede estar en el intervalo de 2.200 Da a 20.000 Da. Preferiblemente el M_n teórico de una resina de poliéster cristalina que tiene insaturaciones basadas en diácido es como máximo 15.000 Da, más preferiblemente como máximo 10.000, incluso más preferiblemente como máximo 8.000 Da, lo más preferiblemente como máximo 5.000 Da.

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

Preferiblemente, la resina en las composiciones de la invención, es una resina de poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, que además se prepara a partir de al menos los siguientes monómeros: ácido tereftálico, neopentilglicol y/o propilenglicol. Para ramificaciones, puede estar presente el trimetilolpropano en la resina de poliéster. Además de las insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, la resina de poliéster puede, por supuesto, tener otras insaturaciones etilénicas de diácido. Las insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico pueden estar presentes en la cadena principal de la resina de poliéster, colgando de la cadena principal de la resina de poliéster, en el extremo de la resina de poliéster o en una combinación de estas posiciones. La insaturación etilénica de ácido 2-butenodioico se puede construir en la cadena principal de la resina de poliéster, por ejemplo, haciendo reaccionar un monómero con grupos funcionales hidroxilo (tal como los polialcoholes mencionados antes) con un monómero de diácido insaturado como se ha mencionado antes. También se puede conectar la insaturación etilénica al extremo (o extremos) de la resina de poliéster, por ejemplo, haciendo reaccionar un grupo funcional hidroxilo terminal de la resina de poliéster con un monómero de diácido insaturado o su correspondiente anhídrido como se ha mencionado antes.

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

Preferiblemente, la T_g de los componentes amorfo y cristalino mezclados es al menos 5°C, por ejemplo al menos 25°C y/o preferiblemente como máximo 130°C, por ejemplo como máximo 100°C.

En una realización de la invención, la diferencia entre la T_g del o de los componentes amorfos en la composición de recubrimiento de la invención y la T_g de los componentes amorfo y cristalino mezclados es menor de 20°C, más preferiblemente menor de 15°C por ejemplo menor de 10°C.

En el caso de que los componentes amorfo y cristalino mezclados tengan más de una T_g, la diferencia entre la T_g más alta y la más baja preferiblemente es como máximo 20, por ejemplo, como máximo 10°C.

Preferiblemente, el peso por insaturación de los componentes amorfo y cristalino mezclados en la composición de recubrimiento en polvo es menor que 2.500 g/mol.

En un aspecto, la invención proporciona una composición de recubrimiento en polvo termocurable, como se describe en la presente memoria, en donde

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

es preferiblemente menor de 50%, por ejemplo, menor de 40%, menor de 30%, menor de 20%.

En la fórmula anterior (III), ΔH_{f_{resina crist.}} es la ΔH_f del componente cristalino determinada usando el método descrito en la presente memoria; ΔH_{f_{mezcla}} es la ΔH_f de la mezcla del componente amorfo y el componente cristalino determinada usando el método descrito en la presente memoria; A es la cantidad del componente cristalino en % en peso respecto a la cantidad total de los polímeros que tienen un Mn de al menos 2.200 Da y el agente de reticulación.

En una realización, la invención proporciona una composición de acuerdo con la invención, en donde la ΔH_f del componente cristalino es al menos 60 J/g.

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

En una realización, la invención proporciona una composición de acuerdo con la invención, en donde la T_c del componente cristalino es como máximo 55°C inferior a su T_f.

Preferiblemente, en el caso en el que la composición de la invención comprende una mezcla de los componentes amorfo y cristalino, la T_g de dicha mezcla (son el sistema de iniciación térmico) es al menos 5°C, por ejemplo, al menos 20°C, por ejemplo, al menos 25°C y/o preferiblemente como máximo 130°C, por ejemplo como máximo 100°C.

En el caso de que los componentes amorfo y cristalino mezclados tengan más de una T_g, la diferencia entre la T_g más alta y la más baja es preferiblemente como máximo 20, por ejemplo, como máximo 10°C.

Agente de reticulación

El agente de reticulación puede ser amorfo o cristalino. En los ejemplos se da un ejemplo de un agente de reticulación amorfo. Un ejemplo de un agente de reticulación cristalino es Uracross™ P3307.

En la composición de la invención, la cantidad del agente de reticulación es preferiblemente al menos 4, más

preferiblemente al menos 4,5, incluso más preferiblemente al menos 6, lo más preferiblemente al menos 7, especialmente al menos 10, más especialmente al menos 15, incluso más especialmente al menos al menos 16, lo más especialmente al menos 17,5, por ejemplo al menos 19, por ejemplo al menos al menos 20, por ejemplo al menos 30% en peso basado en la cantidad total de resinas y agente de reticulación. Preferiblemente, la cantidad del componente amorfo es como máximo 85, más preferiblemente como máximo 70, incluso más preferiblemente como máximo 65, lo más preferiblemente como máximo 60, especialmente como máximo 55, más especialmente como máximo 50, incluso más especialmente como máximo 45, por ejemplo, como máximo 40% en peso basado en la cantidad total de resinas y agente de reticulación. En la composición de la invención, en el caso de que el agente de reticulación sea cristalino, la cantidad de agente de reticulación está preferiblemente en el intervalo de 16-40% en peso basado en la cantidad total de resinas y agente de reticulación. En la composición de la invención, en el caso de que el agente de reticulación sea amorfo, la cantidad de agente de reticulación está preferiblemente en el intervalo de 30-55% en peso basado en la cantidad total de resinas y agente de reticulación.

Los agentes de reticulación adecuados para usar en las composiciones de la presente invención incluyen acrilatos, metacrilatos, ésteres vinílicos, éteres vinílicos, éteres de alquino, ésteres de alquino, alquinamidas, alquinaminas, éteres propargílicos, ésteres propargílicos, itaconatos, enaminas, tioles, alilos y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el agente de reticulación no es volátil a las temperaturas y presiones usadas cuando se procesa, aplica y almacena la composición de recubrimiento en polvo. Más preferiblemente, el agente de reticulación preferiblemente es sólido a temperatura ambiente. Los agentes de reticulación preferidos de acuerdo con la invención tiene un Mn menor que 2.200 Da. Más preferiblemente los agentes de reticulación de acuerdo con la invención tiene un Mn de al menos 200 y menor de 2.200 Da, incluso más preferiblemente de al menos 400 y menor de 2.200 Da. Los agentes de reticulación preferidos son ésteres de vinilo o éteres de vinilo.

En el caso de que el agente de reticulación sea un éster vinílico o un éter vinílico, el índice de acidez del poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de diácido preferiblemente es menor de 5 mg de KOH por g de poliéster, más preferiblemente menor de 2 mg de KOH por g de poliéster. En el caso de que el agente de reticulación en la composición de la invención sea distinto de un éster de vinilo y un éter de vinilo, entonces el poliéster que tiene insaturaciones etilénicas de diácido puede tener preferiblemente un valor de acidez mayor (por ejemplo, de 10 mg de KOH/g de poliéster. Estas combinaciones preferidas de características pueden dar como resultado un recubrimiento en polvo que tiene una mejor adherencia, en especial a sustratos metálicos.

El PPI teórico del agente de reticulación es como máximo 1.100 g/mol, preferiblemente como máximo 870 g/mol, por ejemplo, como máximo 680 g/mol, por ejemplo como máximo 650 g/mol, por ejemplo como máximo 630 g/mol y/o preferiblemente al menos 70, más preferiblemente al menos 100, por ejemplo al menos 150 g/mol.

Preferiblemente, la relación molar de las insaturaciones en el agente de reticulación y las insaturaciones en la resina de poliéster insaturada puede estar en el intervalo entre 9:1 y 1:9, preferiblemente entre 2:1 y 1:2. Preferiblemente, se recomiendan cantidades equimolares de las insaturaciones en el agente de reticulación y la resina de poliéster insaturada.

Sistema de iniciación térmico de la composición

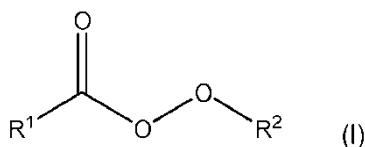
El sistema de iniciación térmica de la composición comprende al menos un iniciador de radicales térmico, por ejemplo, un peróxido (a), opcionalmente un catalizador (conocido en la bibliografía también como acelerante) (b) para el iniciador de radicales térmico, opcionalmente un inhibidor (c) para el iniciador de radicales térmico. Tras el calentamiento, el iniciador de radicales térmico, por ejemplo, un peróxido, genera radicales (libres) que pueden iniciar la reticulación radicalica en la composición de la invención

El iniciador de radicales térmico puede estar basado en enlaces C-C lábiles, como en el benzpinacol, puede estar basado en compuesto azo, como en el azoisobutironitrilo, o puede estar basado en peróxidos, tal como por ejemplo hidroperóxidos, peréteres, perésteres, percarbontos, monopercarbonatos, percetales y peranhídridos.

Preferiblemente, el sistema iniciador térmico comprende un peróxido que se selecciona del grupo de los perésteres y monopercarbonatos de acuerdo con la fórmula (I) y peranhídridos de fórmula (II) y cualquier combinación de peróxidos de acuerdo con la fórmula (I) y fórmula (II).

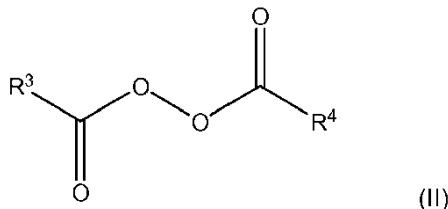
a. Peróxido

La composición de la invención comprende al menos un iniciador de radicales térmico; dicho iniciador de radicales térmico es un peróxido que se selecciona del grupo de perésteres y monopercarbonatos de acuerdo con la fórmula (I):



en donde R^1 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, un arilo C_{6-20} u OR^5 , en donde R^5 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido o un arilo C_{6-20} opcionalmente sustituido; R^2 representa un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido o un arilo C_{6-20} opcionalmente sustituido; y

peranhídridos de fórmula (II)



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

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

10 Los ejemplos de perésteres y monopercarbonatos de acuerdo con la fórmula (I) incluyen perésteres, por ejemplo peroxibenzoato de terc-butilo (Trigonox C), peroxiacetato de terc-butilo (Trigonox F-C50), peroxibenzoato de terc-amilo (Trigonox 127), peroxiacetato de terc-amilo (Trigonox 133-CK60), 2-etilhexanoato de terc-butilo (Trigonox 21S), peroxidietilacetato de terc-butilo (Trigonox 27), peroxipivalato de di-terc-butilo (Trigonox 25-C75), peroxineoheptanoato de terc-butilo (Trigonox 257-C75), peroxineodecanoato de cumilo (Trigonox 99-C75),
15 perlaurato de 2-etilhexilo o mezclas de los mismos; y monopercarbonatos, por ejemplo, peroxi-2-etilhexilcarbonato de terc-butilo (Trigonox 117), peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo (Trigonox BPIC75), carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo (Trigonox 131) y mezclas de los mismos.

20 Como “el peróxido” se entiende en la presente memoria, el peróxido seleccionado del grupo de perésteres y monopercarbonatos de acuerdo con la fórmula (I) y peranhídridos de fórmula (II) y/o cualquier combinación de los peróxidos de acuerdo con la fórmula (I) y fórmula (II) de los mismos. Los peróxidos de fórmulas (I) y (II) y los perésteres, hidroperóxidos, peracetales y dipercarbonatos son iniciadores de radicales térmicos.

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

25 Los ejemplos de peranhídridos de fórmula (II) incluyen, por ejemplo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de didecanoilo (Perkadox SE-10), peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo) (Trigonox 36-C75) y mezclas de los mismos. Debe observarse que Trigonox y Perkadox son marcas registradas de Akzo Nobel.

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

30 Las expresiones “sustituyente opcional” y/o “opcionalmente sustituido” como se usan en la presente memoria (a menos que vayan seguidas de una lista de otros sustituyentes) significa uno o más de un “grupo orgánico”. La expresión “sustituyente orgánico” como se usa en la presente memoria indica cualquier resto univalente o multivalente (opcionalmente unido a uno o más de otros restos) que comprende uno o más átomos de carbono y
35 opcionalmente uno o más de otros heteroátomos. Los grupos orgánicos pueden comprender grupos organoheterilo (también conocidos como grupos de organoelemento) que comprenden grupos univalentes que contienen carbono, que son por lo tanto orgánicos, pero que tienen su valencia libre en un átomo distinto de carbono (por ejemplo, grupos organotio). Los grupos orgánicos pueden comprender alternativa o adicionalmente grupos organilo que comprenden cualquier grupo sustituyente orgánico, independientemente del tipo funcional, que tienen una valencia libre en un átomo de carbono. Los grupos orgánicos también pueden comprender grupos heterociclilo que
40 comprenden grupos univalentes formados por eliminación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo del anillo de un compuesto heterocíclico: (un compuesto cíclico que tiene como miembros del anillo, átomos de al menos dos elementos diferentes, en este caso siendo uno carbono). Preferiblemente, los átomos que no son de carbono en un grupo orgánico se pueden seleccionar de: hidrógeno, halógeno, fósforo, nitrógeno, oxígeno, silicio y/o azufre, más preferiblemente de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre. Los grupos orgánicos más preferidos
45 comprenden uno o más de los siguientes restos que contienen carbono: alquilo, alcoxi, alcanilo, carboxi, carbonilo, formilo y/o combinaciones de los mismos; opcionalmente en combinación con uno o más de los siguientes restos que contienen heteroátomos: oxi, tio, sulfinilo, sulfonilo, amino, imino, nitrilo y/o combinaciones de los mismos. Los grupos orgánicos incluyen todas las posibles combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) de los restos que contienen carbono y/o heteroátomos mencionados antes (p. ej.,
50 alcoxi y carbonilo si están directamente unidos entre sí representan un grupo alcoxycarbonilo).

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

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

Más preferiblemente, el peróxido se selecciona del grupo de peranhídridos de fórmula (II).

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

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

b. Catalizador (acelerante)

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

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

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

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

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

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

c. Inhibidor

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

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

Los 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'-isopropilideno-difenol, 2,4-di-t-butilfenol y 6,6'-di-t-butil-2,2'-metileno-di-p-cresol.

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

Los ejemplos de catecoles incluyen catecol, 4-t-butilcatecol y 3,5-di-t-butilcatecol.

Los 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.

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

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

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

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

Composiciones 1k y/o 2k

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

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

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

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

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

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

Una manera común de preparar una composición de recubrimiento en polvo es mezclar los componentes pesados por separado en un premezclador, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en un amasador, preferiblemente en

una extrusora para obtener un extruido, dejar enfriar el extruido obtenido hasta que solidifique y moler en gránulos o escamas que se muelen más para reducir el tamaño de partículas seguido de la clasificación apropiada para obtener una composición de recubrimiento en polvo del tamaño de partículas correcto.

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

- mezclar los componentes de la composición de recubrimiento en polvo termocurable para obtener una premezcla;
- calentar la premezcla, preferiblemente en una extrusora, para obtener un extruido;
- dejar enfriar el extruido para obtener un extruido solidificado; y
- 10 - moler el extruido solidificado en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento en polvo termocurable.

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

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

- a. aplicar una composición de recubrimiento en polvo termocurable como se define en la presente memoria, a un sustrato;
- b. calentar el sustrato.

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

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

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

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

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

Otras realizaciones y aspectos de la invención.

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

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

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

45 En otro aspecto, la invención se refiere a un sustrato que se recubre total o parcialmente con la composición de la invención.

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

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

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

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

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

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

15 Otros sustratos sensibles al calor incluyen objetos que son una combinación de un sustrato de metal con una pieza sensible al calor, tal como una manguera de plástico, piezas de metal pesado, bandas, por ejemplo, armazones de aluminio con bandas térmicas, etc.

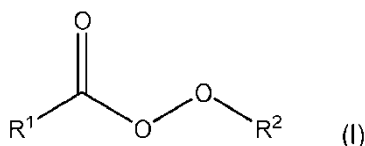
Otros sustratos que son particularmente adecuados para recubrir con el recubrimiento en polvo de la invención son aquéllos en los que se desea un curado a baja temperatura para producción eficaz, tal como piezas de metal pesado.

25 Los mercados de recubrimiento de madera específicos donde se pueda usar la composición de la invención, incluyen mobiliario doméstico, tales como mesas, sillas, armarios, etc., mobiliario de dormitorio y de baño, mobiliario de oficina, mobiliario de alquiler tal como mobiliario para colegios y niños, mobiliario para hospitales, mobiliario para restaurantes y hoteles, armarios y mobiliario de cocina, paneles (lisos) para diseño interior, ventanas y puertas interiores y exteriores, marcos de ventanas y marcos de puertas interiores y exteriores, paredes y suelos de madera exteriores e interiores.

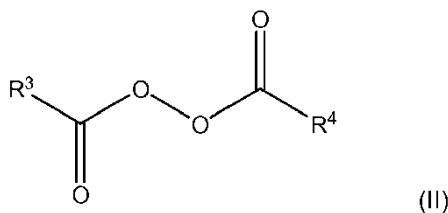
30 Los mercados de recubrimiento de plástico específicos donde se puede usar la composición de la invención incluyen aplicaciones para automóviles, tales como piezas interiores del coche, cubiertas de ruedas, parachoques, piezas debajo del capó, etc., alfombras flexibles, artículos deportivos, cosméticos, aplicaciones audiovisuales, tales como aparatos de televisión, caja de computadores, teléfonos, etc., aparatos domésticos y antenas parabólicas.

35 En otra realización, la invención proporciona una composición que comprende un componente (semi)cristalino y un componente amorfo y un sistema de iniciación término, en donde al menos el componente (semi)cristalino o el componente amorfo, comprende un poliéster que tiene insaturaciones reactivas basadas en diácido, en donde el componente (semi)cristalino comprende un co-reticulador que tiene insaturaciones reactivas que pueden reaccionar con las insaturaciones reactivas basadas en diácido del poliéster, en donde la cantidad del componente (semi)cristalino es al menos 17,5% en peso basado en la cantidad total de polímeros que tiene un Mn de al menos 2.200 Da y co-reticulador, en donde el sistema de iniciación término comprende un iniciador de radicales térmico.

40 En una realización, la invención proporciona una composición de acuerdo con la invención, en donde el iniciador de radicales térmico es un peróxido que se selecciona del grupo de perésteres y monopercarbonatos de acuerdo con la fórmula (I):



45 en donde R¹ representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, un arilo C₆₋₂₀ u OR⁵, en donde R⁵ representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido o un arilo C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido; R² representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido o un arilo C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido; y peranhídridos de fórmula (II)



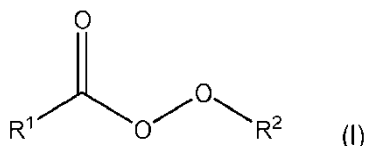
en donde R³ y R⁴ representan cada uno independientemente un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, un arilo C₆₋₂₀ u OR⁶, en donde R⁶ representa un alquilo C₁₋₁₀ opcionalmente sustituido o un arilo C₆₋₂₀, y mezclas de los mismos.

5 En otra realización, la invención proporciona una composición de acuerdo con la invención, en donde la insaturación reactiva basada en diácido es una insaturación basada en ácido fumárico.

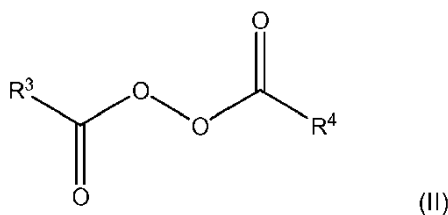
10 En otra realización, la invención proporciona una composición de acuerdo con la invención, que comprende una resina (semi)cristalina y una resina amorfa, en donde al menos la resina (semi)cristalina o la amorfa comprende un poliéster que tiene insaturaciones basadas en diácido, por ejemplo, basadas en ácido fumárico, y en donde la cantidad de resina (semi)cristalina es al menos 6% basado en la cantidad total de resina cristalina y amorfa, y en donde tanto la resina (semi)cristalina como la resina amorfa tienen un Mn de al menos 2.200 Da.

15 En otra realización más, la invención proporciona una composición que comprende un polímero (semi)cristalino y un componente amorfo y un sistema de iniciación térmico, en donde al menos el polímero (semi)cristalino o el componente amorfo comprende un poliéster que tiene insaturaciones reactivas basadas en diácido, en donde el componente amorfo comprende un co-reticulador que tiene insaturaciones reactivas que pueden reaccionar con las insaturaciones reactivas basadas en diácido del poliéster, en donde la cantidad de polímero (semi)cristalino es al menos 6% en peso basado en la cantidad total de polímeros que tiene un Mn de al menos 2.200 Da y el co-reticulador, en donde el sistema de iniciación térmico comprende un iniciador de radicales térmico.

20 En una realización adicional, la invención proporciona una composición de acuerdo con la invención, en donde el iniciador de radicales térmicos es un peróxido que se selecciona del grupo de los perésteres y monopercarbonatos de acuerdo con la fórmula (I)



en donde R¹ representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, un arilo C₆₋₂₀ u OR⁵, en donde R⁵ representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido o un arilo C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido; R² representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido o un arilo C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido; y peranhídridos de fórmula (II)



25 en donde R³ y R⁴ representan cada uno independientemente un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, un arilo C₆₋₂₀ u OR⁶, en donde R⁶ representa un alquilo C₁₋₁₀ opcionalmente sustituido o un arilo C₆₋₂₀, y mezclas de los mismos.

30 En otra realización, la invención se refiere a una composición que comprende una resina (semi)cristalina y una resina amorfa, en donde al menos la resina (semi)cristalina o la amorfa comprende un poliéster que tiene insaturaciones basadas en diácido, por ejemplo, basadas en ácido fumárico, y en donde la cantidad de resina (semi)cristalina es al menos 6% en peso de la cantidad total de resina cristalina y amorfa, y en donde tanto la resina (semi)cristalina como la resina amorfa tienen un Mn de al menos 2.200 Da. En esta composición, la cantidad de resina cristalina es al menos 6% en peso, preferiblemente al menos 7% en peso, por ejemplo al menos 8% en peso, por ejemplo al menos 9% en peso, por ejemplo al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 15% en peso, preferiblemente al menos 17,5% en peso, preferiblemente al menos 19% en peso y/o preferiblemente como máximo 90% en peso, por ejemplo como máximo 80% en peso basado en la cantidad total de la resina cristalina y amorfa que tienen un Mn de al menos 2.200 Da.

Serán evidentes muchas otras variaciones de realizaciones de la invención para los expertos en la técnica y dichas variaciones están contempladas dentro del amplio alcance de la presente invención.

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

Se dan aspectos adicionales de la invención y características preferidas de la misma en las reivindicaciones de la presente invención.

- 5 La invención ahora se describirá con detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes que son solo a modo de ilustración.

Ejemplos

- 10 En la sección ejemplos, la abreviatura PE representa resina de poliéster, la abreviatura "AMOR" representa amorfo, la abreviatura "CRIST" representa cristalino, la abreviatura "AgenteRetCrist" representa un agente de reticulación cristalino, la abreviatura "AgenteRetAm" representa un agente de reticulación amorfo, la abreviatura PCC representa composición de recubrimiento en polvo y la abreviatura PC representa recubrimiento en polvo.

En la sección ejemplos la abreviatura "Comp" indica un ejemplo comparativo de una composición de recubrimiento en polvo p. ej., CompPCC1 o un recubrimiento en polvo p. ej., CompPC1.

En la tabla 3 la abreviatura "n. p. m." indica en la presente memoria "no se puede moler y/o tamizar".

- 15 En la tabla 3, la abreviatura "n.m." indica en la presente memoria "no medido".

Métodos y técnicas analíticas para la medición de las propiedades de las resinas de poliéster y los agentes de reticulación usados en las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables.

- 20 La temperatura de transición vítrea (T_g) (punto de inflexión) de la temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de fusión (T_f) y la entalpía de fusión (ΔH_f) se midieron por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un aparato TA DSC821, Mettler Toledo, en atmósfera de N₂ como se describe en la presente memoria después de: Se puso una muestra de 10 mg en el aparato DSC. Se llevó la muestra a 25°C. En la primera curva de calentamiento, se calentó la muestra a 150°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La muestra se mantuvo a 150°C durante 1 min. Posteriormente la muestra se enfrió a -50°C con una velocidad de enfriamiento de 5°C/min, dando como resultado una curva de enfriamiento. Después de alcanzar -50°C la muestra se calentó inmediatamente a 150°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, proporcionando una segunda curva de calentamiento. La T_c se midió a partir de la curva de enfriamiento (de 150°C a -50°C, velocidad de enfriamiento 5°C/min) mientras que la T_g, T_f y ΔH_f se determinaron a partir de la segunda curva de calentamiento (de -50 °C a 150 °C, velocidad de calentamiento de 5°C/min).

Salvo que se indique de otro modo, el peso molecular medio numérico teórico (M_n) se define como sigue:

30
$$M_n = (\sum_i N_i M_i) / (\sum_i N_i)$$

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

El M_n se calcula (valor teórico) multiplicando la funcionalidad (f) objetivo por 56110 y dividiendo su resultado entre la suma del índice de acidez (AV) objetivo (mg de KOH/g del poliéster) y el índice de hidroxilo objetivo (OHV) (mg de KOH/g del poliéster) según la siguiente ecuación:

35
$$M_n = (56110 \times f) / (AV + OHV)$$

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

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

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

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

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

$$PPI = \left[\frac{W_{PVR}}{W_{resina}} \frac{1}{MW_{PVR}} \frac{A_{c=c}}{A_{PVR}} \frac{N_{c=c}}{N_{PVR}} \right]^{-1}$$

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

Métodos para la medición de propiedades de los recubrimientos en polvo obtenidos tras el termocurado de las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables preparadas en la presente memoria.

10 Las propiedades de los recubrimientos en polvo de los recubrimientos en polvo que corresponden a las composiciones termocurables CompPCC1-CompPCC6, PCC1-PCC2 y PCC20-PCC25 presentadas en la tabla 3 se midieron en paneles curados durante 20 minutos.

Las propiedades de los recubrimientos en polvo de los recubrimientos en polvo que corresponden a las composiciones termocurables CompPCC7 y PCC3-PCC19 presentadas en la tabla 3, midieron en paneles curados durante 10 minutos.

15 La profundidad mínima (mm) de indentación para producir fallo [comúnmente conocido también como Penetración Lenta de Erichsen (ESP)] se determinó de acuerdo con la norma ISO 1520:2006 (Ensayo de embutición, especialmente 15 §7.3), 24 horas después de curar los paneles con las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables como se describe en la presente memoria. La profundidad mínima de indentación para producir fallo se determinó para paneles recubiertos curados a 130°C. La norma ISO 1520:2006 especifica un procedimiento de ensayo empírico para evaluar la resistencia de un recubrimiento al agrietamiento y/o desprendimiento de un sustrato de metal cuando se somete a deformación gradual por indentación en condiciones estándar. El método se llevó a cabo aumentando gradualmente la profundidad de indentación para determinar la profundidad mínima (mm) a la que se agrieta el recubrimiento y/o llega a desprenderse del sustrato. Se indicó el máximo de dos mediciones válidas de la profundidad mínima de indentación para producir fallo.

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

40 La lisura (o conocido comúnmente como fluencia) de los recubrimientos en polvo obtenidos tras el curado completo de las correspondientes composiciones de recubrimiento en polvo termocurables, se determinó comparando la lisura del recubrimiento con paneles de lisura de recubrimiento en polvo PCR (ACT Test Panels Inc., APR22163 (A) lote: 50708816) con un espesor de aproximadamente 60 μm . La clasificación de la lisura es de 1 a 10, representando 1 el recubrimiento más rugoso y representando 10 el recubrimiento más liso. Para las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables de la invención, sus correspondientes recubrimientos en polvo tienen una lisura igual o mayor que 2, más preferiblemente igual o mayor que 3, incluso más preferiblemente igual o mayor que 4, lo más preferiblemente igual o mayor que 5, son deseables.

50 La adherencia se determinó usando un ensayo de corte de cruz ("Gitterschnitt") según la norma ISO 2409 (edición 3, con fecha 15 de mayo de 2007) a 130°C. El grado de adherencia del recubrimiento sobre el sustrato se clasificó con una escala de G0 a G5; con G0: el área de corte de cruz no fue afectada (adherencia excelente); G1 significa que el área de corte de cruz afectada es significativamente mayor que 5%; G2 significa que el área de corte de cruz afectada es significativamente mayor que 5% pero no significativamente mayor que 15%; G3 significa que el área de corte de cruz es significativamente mayor que 15% pero no significativamente mayor que 35%; G4 significa que el área de corte de cruz afectada es significativamente mayor que 35% pero no significativamente mayor que 65%; G5 significa cualquier grado de descamación que no se puede clasificar incluso por clasificación G4 (adherencia muy deficiente). Para las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables de la invención, sus correspondientes recubrimientos en polvo presentan adherencia en el intervalo de G0 a G2. Más preferiblemente los recubrimientos en polvo tienen adherencias en el intervalo de G0 a G1.

El espesor del recubrimiento se midió por una galga de espesores de recubrimiento PosiTector 6000 de DeFelsko Corporation.

Resinas de poliéster insaturadas

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

Síntesis de resinas de poliéster amorfas que tienen insaturaciones etilénicas de diácido (PE1- PE5)

5 Resinas de poliéster PE1, PE2 y PE3

Se cargó en un recipiente de reacción provisto de termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se citan en la tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero sobre la mezcla de reacción mientras que la temperatura se aumentaba a 220°C. Posteriormente, 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 esterificación a 205°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 15 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación del poliéster a presión reducida a 205°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/g de resina. El índice de acidez de la resina se llevó por debajo de 5 mg de KOH/g de resina por reacción de los grupos ácido restantes de la resina con neodecanoato de 2,3-epoxipropilo (PE2 y PE3) o carbonato de etileno (PE1). La cantidad usada dependía del índice de acidez antes de la adición. Posteriormente, se descargó el poliéster sobre una hoja de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resinas de poliéster PE4 y PE5

Se cargó en un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los (poli)alcoholes y ácido tereftálico) como se citan en la tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero por la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 220°C. Posteriormente, 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 esterificación a 205°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 30 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación de poliéster a presión reducida a 205°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/g de resina. El índice de acidez de la resina se llevó por debajo de 5 mg de KOH/g de resina por reacción de los grupos ácido restantes de la resina con neodecanoato de 2,3-epoxipropilo o carbonato de etileno. La cantidad usada dependía del índice de acidez antes de la adición. Posteriormente, se descargó el poliéster sobre una hoja de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

30 Síntesis de resinas de poliéster cristalinas que tienen insaturaciones etilénicas de diácido (PE7- PE11)

Las resinas de poliéster PE7, PE8, PE9, PE10 y PE11 eran cristalinas y tenían insaturación etilénica de diácido, siendo esta última insaturación etilénica de ácido 2-butenedioico.

Resinas de poliéster PE7, PE8, PE9, PE10 y PE11

Se cargó en un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los alcoholes y ácidos) como se citan en la tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero por la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 220°C. Posteriormente, 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 esterificación a 205°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 10 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación de poliéster a presión reducida a 205°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 2 mg de KOH/g de resina. Posteriormente, se descargó el poliéster sobre una hoja de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resina de poliéster PE12

Se cargó en un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los alcoholes y ácidos) como se citan en la tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero por la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 220°C. Posteriormente, 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 esterificación a 205°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 10 mg de KOH/g de resina, se llevó a cabo la tercera fase de la preparación de poliéster a presión reducida a 205°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 2 mg de KOH/g de resina. El índice de acidez de la resina se llevó por debajo de 5 mg de KOH/g de resina por reacción de los grupos ácido restantes de la resina con neodecanoato de 2,3-epoxipropilo. La cantidad usada dependía del índice de acidez antes de la adición. Posteriormente, se descargó el poliéster sobre una hoja de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

55 Resina de poliéster saturada

Síntesis de resina de poliéster cristalina que no tiene insaturación etilénica (PE6)

- 5 Se cargó en un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (todos los alcoholes y ácidos) como se citan en la tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero por la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 200°C. Cuando se alcanzó un índice de acidez menor que aproximadamente 10 mg de KOH/g de resina, la mezcla de reacción se enfrió a 180°C. La fase final de la preparación de poliéster se llevó a cabo a presión reducida a 180°C hasta que se alcanzó un índice de acidez menor que 5 mg de KOH/g de resina. Posteriormente, se descargó el poliéster sobre una hoja de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Agentes de reticulación usados para la preparación de composiciones termocurables

- 10 Agente de reticulación amorfo (AgenteRetAm)

- 15 Se cargó en un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación, un catalizador de estaño y los monómeros para la primera etapa (bisfenol A hidrogenado (14,3% en moles), neopentilglicol (14,3% en moles), ácido isoftálico (14,3% en moles). Después se aplicó agitación y se hizo pasar un flujo de nitrógeno ligero por la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 220°C. Posteriormente, para la segunda etapa se añadieron éter de hidroxilbutilo y vinilo (28,5%) y catalizador de estaño a una temperatura de 120°C. Posteriormente, se suministró diisocianato de isoforona (28,5% en moles) de modo que la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 120°C durante la adición. Después de suministrar todos los isocianatos, la temperatura se mantuvo o se fijó a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente media hora. Después, se añadió n-butanol hasta que todo el NCO había reaccionado (medido por FT-IR). La temperatura se mantuvo a 120°C y se aplicó vacío (0,1 bar) para separar todos los componentes volátiles. Después del vacío, se descargó el contenido del recipiente.

El AgenteRetAm era un éter vinílico amorfo.

Las propiedades del AgenteRetAm eran:

- 25 $T_g = 43,8^\circ\text{C}$; PPI teórico: 576 g/mol; M_n teórico: 1152 Da [este se calculó sumando 1 mol de bisfenol A hidrogenado con 1 mol de neopentilglicol (104,15 Da) con 1 mol de ácido isoftálico (116,13 Da) con 2 moles de diisocianato de isoforona (222,29 Da) con 2 moles de éter de hidroxibutilo y vinilo (116,16 Da) menos 2 moles de agua (18,02 Da)];

Agente de reticulación cristalino (AgenteRetCrist)

Se usó URACROSS™ P3307 como un agente de reticulación cristalino. URACROSS™ P3307 es un éter vinílico cristalino. Las propiedades de URACROSS™ P3307 eran:

- 30 $T_f = 90^\circ\text{C}$; $T_c = 69^\circ\text{C}$; $\Delta H_f = 140 \text{ J/g}$; PPI teórico= 200 g/mol; M_n teórico = 400 Da [este se calculó sumando 1 monómero de hexandiisocianato (168,20 Da) con 2 mol de éter de hidroxibutilo y vinilo (116,16 Da)];

Todas las resinas de poliéster P1-P12, AgenteRetAm y AgenteRetCrist eran sólidos a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Preparación de composiciones de recubrimiento en polvo termocurables: Procedimiento general.

- 35 Las composiciones de las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables se presentan en la tabla 3. Los iniciadores de radicales térmicos, por ejemplo, peróxidos, los acelerantes, los inhibidores y los pigmentos usados para la preparación de las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables se presentan en la tabla 2. Kronos® 2130 es dióxido de titanio de Kronos Titan GmbH, PV-5 Resiflow® es un agente de control de flujo de Worlée-Chemie GmbH.

- 40 Las composiciones termocurables se prepararon mezclando los componentes presentados en la tabla 3 en una mezcladora. Posteriormente, los componentes se extruyeron en una extrusora de doble tornillo PRISM TSE16 PC a 60°C con una velocidad de tornillo de 200 rpm y un momento de torsión mayor de 90%. Se dejó enfriar el extruido a temperatura ambiente y se rompió en trozos. Después estos trozos se molieron en un molino con ultracentrífuga a 18.000 rpm y se tamizaron en un tamiz Retsch ZM100. La fracción tamizada con tamaño de partículas inferior a 90 μm se recogió y se usó para experimentos adicionales.

Todas las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables preparadas en la presente memoria eran sólidas a 23 °C y a presión atmosférica.

Preparación de los recubrimientos en polvo: Procedimiento general.

- 50 Las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables preparadas en la presente memoria se pulverizaron por pulverización electrostática (pistola de pulverización corona, 60 kV) sobre paneles de ensayo ALQ hasta un espesor de recubrimiento tras curado de aproximadamente 60 μm y se curaron a diferentes temperaturas en el intervalo de 80 a 180°C durante 10 o 20 minutos en un horno de circulación de aire (Heraeus Instruments UT6120)

proporcionando recubrimientos en polvo de color blanco.

Tabla 1: Composición y caracterización de resinas de poliéster

	Composición de resina de poliéster [monómero en % en moles]										Caracterización de la resina de poliéster											
	Resina de poliéster	Propilenglicol	Neopentilglicol	Etilenglicol	1,4-Butanodiol	1,6-Hexanodiol	Trimetilolpropano	Ácido tereftálico	Ácido sebácico	Ácido dodecanodioico	Ácido fumárico	PPI teórico	Mn teórico	Funcionalidad teórica (f)	Índice de hidroxilo objetivo (mg KOH/g)	Índice de ácido objetivo (mg KOH/g)	Índice de hidroxilo medido (mg KOH/g)	Índice de ácido medido (mg KOH/g)	Tg (°C)	Tf (°C)	Tc (°C)	ΔHf (J/g)
A M O R	PE1		47,9				3,7	37,5			10,9	1028	2723	2,9	56,0	3,5	42,7	3,1	46,5			
	PE2		50,9				0,4	34,5			14,2	805	2585	2,1	45,0	0,0	43,1	0,6	44,2			
	PE3		53,0				0,4	31,9			14,8	799	2587	2,1	45,0	0,0	43,3	0,4	31,4			
	PE4	50,7					0,4	35,4			13,6	725	3151	2,1	37,5	0,0	43,4	1,5	52,6			
	PE5		51,6					32,8			15,7	700	2725	2,0	40,2	1,0	35,1	2,3	44,5			
C R I S T	PE6				51,7			48,3				3741	2,0	30,0	0,0				60,9	48,1	103,2	
	PE7					51,8			29,1	19,1	700	3302	2,0	31,9	2,0	29,1	1,6		56,4	43,9	91,7	
	PE8					50,7			35,0	14,3	977	7226	2,0	9,1	2,0	13,7	1,8		62,0	48,8	99,6	
	PE9			50,6					38,0	11,5	1000	7500	2,0	12,9	2,0	9,7	1,7		70,9	49,9	66,0	
	PE10			51,5					37,1	11,4	1000	3305	2,0	31,9	2,0	22,1	1,5		67,2	50,1	73,4	
PE11					51,9				34,2	13,9	1001	3304	2,0	31,9	2,0	38,8	0,5		62,6	47,3	104,7	
PE12			51,2							4,3	2571	3768	2,0	29,6	0,0	32,2	1,2		-30,6	71,0	56,0	84,0

Tabla 2: Peróxidos, acelerante, inhibidor, pigmento y agente de fluidez usados para la preparación de composiciones de recubrimiento en polvo termocurables

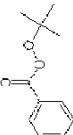
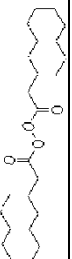
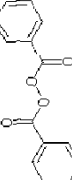
Nombre químico	Estructura	Nombre comercial	Descripción o uso
Peroxibenzoato de terc-butilo		Trigonox™ C de Akzo Nobel	Iniciador de radicales térmico (peróxido de acuerdo con la fórmula I)
Peróxido de dilauroilo		Laurox™ S de Akzo Nobel	Iniciador de radicales térmico (peróxido de acuerdo con la fórmula II)
Peróxido de dibenzolilo (BPO)		Luperox™ A75 de Arkema	Iniciador de radicales térmico (peróxido de acuerdo con la fórmula II)
Bis(2-etilhexanoato) de cobalto		COMMET™ Octoato de cobalto de De Monchy International B.V.	Acelerante
Hidroquinona de terc-butilo Kronos 2310			Inhibidor
			Pigmento
		ResiFlow PV-5	Agente de fluidez

Tabla 3: Composición de composiciones de recubrimiento en polvo termocurables y propiedades de sus correspondientes recubrimientos en polvo

Composición de la composición de recubrimiento en polvo termocurable										Propiedad del recubrimiento en polvo																											
Composición de recubrimiento en polvo termocurable										Composición de recubrimiento en polvo termocurable																											
	Poliéster amoro		AgenteRetAm (g)		Poliéster cristalino		% en peso de poliéster cristalino en cantidad total de poliéster amoro, poliéster cristalino y agente de reticulación		Peróxido de dilauroilo (pph)		Peróxido de dibenzoilo (pph)		Perbenzoato de terc-butilo (pph)		Bis(2-etilhexanoato) de cobalto (g)		Hidroquinona de terc-butilo (g)		Kronos 2310 (g)		Resiflow PV5 (g)		Temperatura (°C) para 100 DFA		Profundidad mínima de indentación para producir fallo (mm)		Lisura (PCI)		Adherencia (Gitterschnitt)								
CompPCC1	PE1	236,8	48,3	PE12	10,5	0,0	3,3	5,7	120	4,2	2	n.m.																									
CompPCC2	PE3	155,0	37,5	PE12	46,0	0,0	4,8	3,9	110	7,5	2	n.m.																									
CompPCC3	PE2	150,0	37,0			0,0	4,9	3,7	110	7,5	2	n.m.																									
CompPCC4	PE4	150,0	42,2			0,0	4,7	3,8	110	7,0	1	n.m.																									
CompPCC5	PE4	100,0	91,0			0,0	4,9	3,8	120	0,1	1	n.m.																									
CompPCC6	PE5	60,0	56,6			0,0	3,3	1,7	>130	0,6	1	G2																									
PCC1	PE4	94,5	88,4	PE12	10,5	5,4	4,9	3,9	120	1,0	2	n.m.																									
PCC2	PE4	69,0	73,4	PE12	46,0	24,4	4,8	3,8	120	7,5	2	n.m.																									
PCC3	PE5	54,2	56,6	PE7	5,8	5,0	3,3	1,7	130	0,8	2	G1																									
PCC4	PE5	48,3	56,6	PE7	11,7	10,0	3,3	1,7	130	1,0	2	G1																									
PCC5	PE5	36,7	56,6	PE7	23,3	20,0	3,3	1,7	130	1,4	2	G1																									
PCC6	PE5	25,0	56,6	PE7	35,0	30,0	3,3	1,7	130	7,2	2	G0																									
PCC7	PE5	13,4	56,6	PE7	46,6	40,0	3,3	1,7	130	6,8	4	G0																									
PCC8	PE5	1,7	56,6	PE7	58,3	50,0	3,3	1,7	130	7,5	4	G0																									
PCC9	PE5	0,0	56,6	PE7	60,0	51,5	3,3	1,7	130	7,6	5	G0																									
CompPCC7			26,2	PE7	90,0	77,45	3,3	1,7	n.p.m	n.p.m	n.p.m	n.p.m																									

Composición de la composición de recubrimiento en polvo termocurable											Propiedad del recubrimiento en polvo							
Composición de recubrimiento en polvo termocurable	Poliéster amoro	Cantidad de poliéster amoro (g)	AgenteRetAm (g)	AgenteRetCrist (g)	Poliéster cristalino	Cantidad de poliéster cristalino (g)	% en peso de poliéster cristalino en cantidad total de poliéster amoro, poliéster cristalino y agente de reticulación	Peróxido de dilaurilo(pph)	Peróxido de dibenzoilo (pph)	Perbenzoato de terc-butilo (pph)	Bis(2-etilhexanoato) de cobalto (g)	Hidroquinona de terc-butilo (g)	Kronos 2310 (g)	Resiflow PV5 (g)	Temperatura (°C); para 100 DFA	Profundidad mínima de indentación, para producir fallo (mm)	Lisura (PCI)	Adherencia(Gitterschnitt)
PCC10	PE5	73.2		26.2	PE7	16.8	18.7						38.4	1.7	120	6.0	5	G1
PCC11	PE5	63.9		26.2	PE7	26.1	29.0		3.3				38.4	1.7	120	6.1	6	G2
PCC12	PE5	52.3		26.2	PE7	37.7	41.9		3.3				38.4	1.7	120	5.6	6	G2
PCC13	PE1	150.0		41.2	PE8	50.0	20.8	2.4					79.6	4.8	110	6.6	3	n.m.
PCC14	PE1	150.0		40.8	PE9	50.0	20.8	2.4					79.5	4.8	100	6.2	3	n.m.
PCC15	PE1	120.0		41.0	PE8	80.0	33.2	2.4					79.5	4.8	110	6.7	3	n.m.
PCC16	PE1	120.0		40.8	PE9	80.0	33.2	2.4					79.5	4.8	110	6.2	2	n.m.
PCC17	PE1	120.0		40.8	PE10	80.0	33.2	2.4					79.5	4.8	100	6.2	5	n.m.
PCC18	PE1	120.0		40.8	PE11	80.0	33.2	2.4					79.5	4.8	110	6.3	6	n.m.
PCC19	PE1	142.1		48.3	PE11	94.8	33.2		3.2				5.7	3.8	120	7.3	n.m.	n.m.
PCC20	PE4	135.0		39.0	PE12	15.0	7.9		4.9				3.8	3.7	110	7.5	n.m.	n.m.
PCC21	PE3	116.3		30.9	PE12	38.8	20.8		4.8				3.7	3.7	110	7.5	n.m.	n.m.
PCC22	PE4	96.0		31.5	PE12	64.0	33.4		4.9				3.8	3.8	110	7.5	n.m.	n.m.
PCC23	PE1	152.2		31.4	PE6	101.5	35.6		3.2				5.7	5.7	120	6.8	n.m.	n.m.
PCC24	PE1	142.1		48.3	PE10	94.8	33.2		3.2				5.7	5.7	120	7.3	n.m.	n.m.
PCC25	PE1	142.1		48.3	PE11	94.8	33.2		3.2				5.7	5.7	120	7.3	n.m.	n.m.
PCC26	PE4	100.0		51.6	PE12	28.5	15.8		1.5		0.7		60.0	1.8	130	3.5	5	G1
PCC27	PE5	25.0		56.6	PE7	35.0	30.0		3.3				0.06	1.7	130	7.3	2	G0
PCC28	PE1	120.0		41.0	PE8	80.0	33.2	2.4					0.06	4.8	110	6.8	n.m.	n.m.
PCC29	PE4	100.0		51.6	PE12	28.5	15.8			1.5	0.7	0.06	60.0	1.8	130	3.6	5	G1

Como puede verse a partir de los ejemplos y en la tabla 3 en combinación con los ejemplos en la tabla 1, solo cuando las composiciones de recubrimiento en polvo termocurables comprenden:

i) al menos una resina de poliéster cristalina presente en una cantidad de como máximo 90% en peso; y

ii) al menos una resina de poliéster amorfa; y

5 iii) al menos un agente de reticulación; y

iv) al menos un iniciador de radicales térmico,

en donde,

- la al menos una resina de poliéster cristalina y/o la al menos una resina de poliéster amorfa tienen insaturaciones etilénicas de diácido;

10 - el al menos un agente de reticulación es bien cristalino o amorfo;

- el al menos un agente de reticulación tiene insaturaciones reactivas que pueden reaccionar con insaturaciones etilénicas de las insaturaciones etilénicas de diácido de la al menos una resina de poliéster cristalina y/o la al menos una resina de poliéster amorfa, dichas insaturaciones del agente de reticulación son diferentes de las insaturaciones de la al menos una resina de poliéster cristalina y las insaturaciones de la al menos una resina de poliéster amorfa;

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

se usaron para formar los recubrimientos en polvo, dichas composiciones se curaron en un grado aceptable a baja temperatura, de por ejemplo como máximo 130°C durante como máximo 20 minutos, dichas composiciones se molieron, tamizaron y extruyeron y dichas composiciones tras termocurado formaron recubrimientos en polvo que también presentaban un buen equilibrio de propiedades entre buena flexibilidad, buena lisura y buena adherencia.

20 Además, las composiciones de la invención se pueden usar adecuadamente en sustratos sensibles al calor y/o no sensibles al calor, incluso si la composición está muy pigmentada. Esto puede verse comparando los ejemplos comparativos de la tabla 3 con los ejemplos de acuerdo con la invención.

Más en particular, resulta evidente que las composiciones que comprenden una resina de poliéster insaturada amorfa con un agente de reticulación amorfo no consiguieron proporcionar composiciones que se curaran en un grado aceptable a bajas temperaturas y tampoco consiguieron formar recubrimientos en polvo que presentaran también un buen equilibrio de propiedades entre buena flexibilidad, buena lisura y buena adherencia. Las composiciones de la invención abordan algunos o todos los problemas identificados en la presente memoria. Esto puede verse comprando los ejemplos comparativos de la tabla 3 con los ejemplos de acuerdo con la invención.

25 Además, se encontró sorprendentemente que las composiciones de la invención presentaban un conjunto equilibrado de propiedades como se describe en la presente memoria, tanto en casos donde el agente de reticulación era amorfo (PCC1- PCC9 y PCC26, PCC27 y PCC29) como cristalino (PCC10-PCC25 y PCC28).

REIVINDICACIONES

1.- Composición de recubrimiento en polvo termocurable que comprende:

i) al menos una resina de poliéster cristalina que tiene una entalpía de fusión de al menos 40 J/g y una temperatura de fusión, presente en una cantidad como máximo de 90% en peso; y

5 ii) al menos una resina de poliéster amorfa que tiene una entalpía de fusión menor que 40 J/g; y

iii) al menos un agente de reticulación; y

iv) al menos un iniciador de radicales térmico

en donde,

10 - la al menos una resina de poliéster cristalina y/o la al menos una resina de poliéster amorfa tienen insaturaciones etilénicas de diácido;

- el al menos un agente de reticulación es bien cristalino que tiene una entalpía de fusión de al menos 40 J/g y una temperatura de fusión, o amorfo que tiene una entalpía de fusión menor que 40 J/g;

15 - el al menos un agente de reticulación tiene insaturaciones reactivas que pueden reaccionar con las insaturaciones etilénicas de las insaturaciones etilénicas de diácido de la al menos una resina de poliéster cristalina y/o la al menos una resina de poliéster amorfa que se van a reticular, dichas insaturaciones del agente de reticulación son diferentes de las insaturaciones de la al menos una resina de poliéster cristalina y de las insaturaciones de la al menos una resina de poliéster amorfa;

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

20 - la entalpía de fusión de la al menos una resina de poliéster cristalina, la entalpía de fusión de la al menos una resina de poliéster amorfa, la entalpía de fusión del agente de reticulación, la temperatura de fusión de la al menos una resina de poliéster cristalina y la temperatura de fusión del al menos un agente de reticulación cuando el agente de reticulación es cristalino, se miden cada uno por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con la descripción.

25 2. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un agente de reticulación tiene un peso molecular medio numérico (Mn) teórico menor que 2.200.

3. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde la al menos una resina de poliéster cristalina está presente en una cantidad de al menos 6% en peso y como máximo de 90% en peso.

30 4. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde la al menos una resina de poliéster cristalina está presente en una cantidad de al menos 15% en peso y como máximo de 90% en peso.

5. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en donde la al menos una resina de poliéster cristalina está presente en una cantidad de al menos 20% en peso y como máximo 55% en peso.

35 6. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la al menos una resina de poliéster cristalina tiene una temperatura de cristalización medida por DSC de acuerdo con la descripción, de como máximo 55°C menor que su temperatura de fusión.

40 7. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la al menos una resina de poliéster cristalina tiene una temperatura de cristalización medida por DSC de acuerdo con la descripción, de como máximo 40°C menor que su temperatura de fusión.

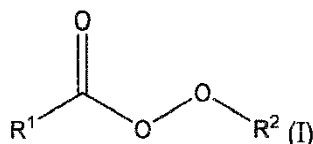
8. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la al menos una resina de poliéster amorfa tiene una temperatura de transición vítrea medida por DSC de acuerdo con la descripción, de como máximo 65°C.

45 9. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la al menos una resina de poliéster cristalina y la al menos una resina de poliéster amorfa, tiene cada una un peso molecular medio numérico (Mn) teórico de al menos 2.200 Da.

10. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la al menos una resina de poliéster cristalina y la al menos una resina de poliéster amorfa, tiene cada una un peso molecular medio numérico (Mn) teórico de al menos 2.200 Da y como máximo de 8.000 Da.

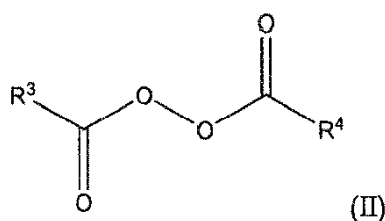
11. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la al menos una resina de poliéster cristalina tiene insaturaciones basadas en diácido y un peso molecular medio numérico (Mn) teórico de al menos 5.000 Da.
- 5 12. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la al menos una resina de poliéster cristalina tiene insaturaciones basadas en diácido y un peso molecular medio numérico (Mn) teórico de al menos 2.200 Da y como máximo de 5.000 Da.
13. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el al menos un agente de reticulación está presente en una cantidad de al menos 16% en peso.
- 10 14. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el al menos un agente de reticulación está presente en una cantidad de al menos 17,5% en peso.
15. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un agente de reticulación es cristalino.
16. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un agente de reticulación es cristalino y está presente en una cantidad de al menos 17,5% en peso.
- 15 17. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un agente de reticulación es cristalino y está presente en una cantidad de al menos 17,5% en peso y como máximo de 40% en peso.
18. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un agente de reticulación es amorfo.
- 20 19. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un agente de reticulación es amorfo y está presente en una cantidad de al menos 30% en peso y como máximo de 55% en peso.
20. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en donde la insaturación etilénica de diácido es una insaturación etilénica de ácido 2-butenodioico.
- 25 21. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en donde el al menos un agente de reticulación es un éter vinílico o un éster vinílico.
22. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el iniciador de radicales es un peróxido y dicho peróxido está presente en una cantidad de al menos 0,5 pph.
- 30 23. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el iniciador de radicales es un peróxido y dicho peróxido está presente en una cantidad de al menos 0,5 pph y menor que 10 pph.
24. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, en donde el iniciador de radicales térmico es un peróxido seleccionado del grupo de perésteres y monopercarbonatos de acuerdo con la fórmula (I)

35



en donde R¹ representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, un arilo C₆₋₂₀ u OR⁵, en donde R⁵ representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido o un arilo C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido; R² representa un alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido o un arilo C₆₋₂₀ opcionalmente sustituido; y

peranhídridos de fórmula (II)



en donde R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido, un arilo C_{6-20} u OR^6 , en donde R^6 representa un alquilo C_{1-10} opcionalmente sustituido o un arilo C_{6-20} ;

y cualquier combinación de peróxidos de acuerdo con la fórmula (I) y la fórmula (II) de los mismos.

- 5 25. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 24, en donde R^2 representa terc-butilo.
26. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 24, en donde R^1 representa fenilo y R^2 representa terc-butilo.
27. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con la reivindicación 24, en donde R^3 y R^4 representan ambos fenilo o representan ambos undecano.
- 10 28. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, en donde la composición comprende además un compuesto de metal de transición seleccionado del grupo de sales de metales de transición, complejos de metales de transición y mezclas de los mismos, de metales de transición seleccionados del grupo de Mn, Fe, Co y Cu.
- 15 29. La composición de recubrimiento en polvo termocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, en donde la composición de la invención comprende además un inhibidor seleccionado del grupo de compuestos fenólicos, radicales estables, catecoles, fenotiazinas, hidroquinonas, benzoquinonas o mezclas de los mismos.
30. Un procedimiento para preparar una composición de recubrimiento en polvo termocurable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, que comprende las etapas de:
- 20 a. mezclar los componentes de la composición de recubrimiento en polvo termocurable para obtener una premezcla;
- b. calentar la premezcla en una extrusora, para obtener un extruido;
- c. enfriar el extruido para obtener un extruido solidificado; y
- d. moler el extruido solidificado en partículas más pequeñas para obtener la composición de recubrimiento en polvo termocurable.
- 25 31. Un procedimiento para recubrir un sustrato que comprende las etapas de:
- a. aplicar una composición de recubrimiento en polvo termocurable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 a un sustrato;
- b. calentar el sustrato.
- 30 32. Una forma parcial o totalmente curada de una composición de recubrimiento en polvo termocurable como se define la composición de recubrimiento en polvo termocurable en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29.
33. Un sustrato que está total o parcialmente recubierto con una composición de recubrimiento en polvo termocurable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29.
34. Un sustrato que está total o parcialmente recubierto con un recubrimiento preparado a partir de la composición de recubrimiento en polvo termocurable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29.
- 35 35. Uso de una composición de recubrimiento en polvo termocurable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, para recubrir un sustrato o un artículo.