

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 108**

51 Int. Cl.:

C09D 175/16 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2006 PCT/EP2006/000966**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.08.2006 WO06082080**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2006 E 06706628 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 1846526**

54 Título: **Recubrimientos en polvo**

30 Prioridad:

01.02.2005 GB 0502085

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

18.07.2017

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

HET OVERLOON 1

6411 TE HEERLEN, NL

72 Inventor/es:

ATTENBURROW, GEOFFREY;

DING, JIFENG;

JIANG, XINGSHENG y

LIPS, PRISCILLA, AMBER, MAJELLA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 625 108 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

Recubrimientos en polvo.

La presente invención se refiere a oligómeros y/o polímeros y composiciones que los comprenden, composiciones que son adecuadas para recubrimiento en polvo y métodos para fabricarlos. Estos oligómeros y/o polímeros y composiciones son particularmente, pero no exclusivamente, adecuados para ser curados por radiación y/o calor. La invención también se refiere a recubrimientos, sustratos recubiertos y a métodos para fabricarlos.

Esta invención se refiere en particular a oligómeros y/o polímeros curables por radiación y/o curables de manera térmica, a baja temperatura de endurecimiento, adecuados para recubrimiento en polvo y composiciones que los comprenden, que son especialmente adecuados para sustratos termosensibles y/o flexibles. Más específicamente, la invención se refiere a oligómero o polímero cristalino o semicristalino que cuando se somete a calor funde y fluye a una temperatura entre 60°C y 180°C, más preferiblemente entre 60° y 140°C y cuando se somete con posterioridad a curado en estado fundido por radiación y/o energía térmica, proporciona un recubrimiento con una matriz polimérica de baja temperatura (T_g) de transición vítrea, completamente amorfa, altamente flexible o matriz polimérica de baja T_g de bajo grado de cristalinidad, altamente flexible. La invención también se refiere a composiciones adecuadas para recubrimiento en polvo que se basan en al menos uno de dichos oligómeros y/o polímeros cristalinos o semicristalinos.

Una composición de recubrimiento en polvo es una composición de recubrimiento sólida en la forma de, polvo suelto y fino, seco a temperatura ambiente. En la medida de lo posible, cada partícula de la composición de recubrimiento sólida debería contener todos los ingredientes de la composición. Los componentes minoritarios bien mezclados tales como, por ejemplo, colorantes, agentes fluidificantes y agentes reticulantes, están presentes en una matriz del aglutinante, que consiste en los componentes formadores de película principales. En general, la composición de recubrimiento en polvo se aplica a la superficie de un sustrato y se funde para formar una película continua a una temperatura elevada que se refiere con frecuencia como temperatura de "endurecimiento" o "estufado". La temperatura de endurecimiento está típicamente en el intervalo de 160-200°C para formulaciones de curado térmico, sin embargo, puede desviarse de este intervalo dependiendo de las circunstancias.

Las distintas ventajas de los recubrimientos en polvo sobre los sistemas líquidos convencionales son (véanse, por ejemplo, Misev, T. A., "Powder Coatings", John Wiley and Sons Ltd, Chichester (1.991); Howard, J., *Surface Coating International* (1.995), 417):

1. Es posible reivindicar polvos durante la aplicación, lo que conduce a casi 100% de la utilización de los materiales de la composición de recubrimiento.
2. No emisión de compuestos orgánicos volátiles (los COV).
3. Se puede conseguir un recubrimiento uniforme con una pulverización, sin la necesidad de pulverización extensa y superpuesta.
4. El coste por unidad de área es más barato que los métodos convencionales.

Los recubrimientos en polvo son, por lo tanto, una tecnología de recubrimiento de superficies económica, energéticamente eficaz y ecológica o compatible con el medio ambiente. Son también limpias y cómodas de usar puesto que están en forma sólida seca.

A pesar de las muchas ventajas de los recubrimientos en polvo, se usan típicamente para recubrir metales y en general no se emplean en recubrir sustratos termosensibles tales como cuero, madera y plásticos, que requieren temperaturas de endurecimiento y/o curado menores de preferiblemente por debajo de 120°C. Sin embargo, no son posibles temperaturas de curado inferiores con polvos curables por calor tradicionales. Esto es debido a que los agentes reticulantes reactivos para bajas temperaturas de curado afectan negativamente a la vida útil de los polvos y afectan negativamente al flujo debido a un aumento de la viscosidad demasiado rápido durante el procedimiento de endurecimiento y curado. A medida que el flujo no es óptimo en estas condiciones, la lisura del recubrimiento final se ve afectada negativamente y tampoco es óptima. Para mejorar el flujo, la técnica anterior describió el uso de agentes de reticulación bloqueados tales como, por ejemplo, isocianatos bloqueados (véase, por ejemplo, la patente alemana DE-2.542.191, fechada en 1.974). Estos isocianatos bloqueados retrasan la reacción de reticulación aumentando la temperatura umbral para los isocianatos que son químicamente reactivos, permitiendo así que el material de recubrimiento tenga suficiente tiempo para fluir antes de que la viscosidad llegue a ser demasiado alta debido a las reacciones de reticulación.

Se han propuesto polvos curables por radiación ultravioleta (UV) de baja temperatura para recubrir sustratos termosensibles (patente europea EP0636669, patentes de EE.UU. 4129488, 4163810, 5922473, 6005017, 6017640, 6106905). Puesto que las reacciones de reticulación no se inician de manera térmica sino sólo por exposición a radiación UV, la etapa de flujo en el calentamiento se separa de la etapa de curado o de la reacción de reticulación. Además, el curado UV es muy rápido (del orden de segundos), no hay necesidad de calentamiento prolongado para un curado completo. Por consiguiente, para polvos curables por UV, sólo se requiere calentamiento para que fluyan

de manera suficiente los polvos en una película fundida lisa, continua, previamente a curado por UV, a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) o temperatura de fusión. Esto permite que los polvos se formulen para temperaturas de endurecimiento menores que las de los sistemas de curado térmico.

5 Los recubrimientos en polvo actuales se basan en polímeros amorfos o al menos polímeros amorfos como la resina de base del sistema. Hay dos desventajas para dichos sistemas de recubrimiento en polvo. La primera es que la película formada es inherentemente dura, no flexible, debido a que se requiere un polímero de alta T_g (normalmente por encima de 50°C) para proporcionar al polvo las propiedades de resistencia a bloqueo (proporcionando un polvo fino suelto) durante el almacenamiento a temperatura ambiente. La segunda son propiedades de flujo deficientes.

10 Para mejorar las propiedades de flujo de las formulaciones que contienen polímeros amorfos, se pueden incorporar polímeros cristalinos en la formulación de recubrimientos en polvo curables por UV (patente europea EP0636669, patentes de EE.UU. 6790876, 6541535, 5763099, 5811198). El uso de polímeros cristalinos a veces produce turbidez de la película. Para resolver el problema de turbidez y moteado, el nivel de resinas cristalinas se limita normalmente a por debajo de 10% (en peso) del sistema de resinas, a expensas de flujo deficiente y requiriéndose por consiguiente una temperatura de endurecimiento superior. Puede emplearse una recristalización o un inhibidor de la turbidez para reducir o eliminar la turbidez (patente de EE.UU. 6136882).

15 Wenning describió composiciones de recubrimiento en polvo curables por UV basadas en acrilato de poliuretano (patente de EE.UU. 6747070). La resina es un poliuretano basado en cadena principal de poliéster y grupo acrilato terminal. En las composiciones, la resina aglutinante principal era amorfa, 60-90% en peso, aunque también se pueden incorporar resina o resinas cristalinas, 10-40% en peso, en las formulaciones.

20 Hall describió una composición de recubrimiento en polvo (patente de EE.UU. 6525161) que comprendía resinas de acrilato de poliuretano semicristalinas. En este sistema, el grupo funcional curable por UV se introdujo mediante monómeros de monohidroxiacrilato, tales como acrilato de hidroxietilo. Las resinas preparadas se taponan terminalmente con grupos acrilato.

25 Li *et al* [C. Li, R. M. Nagarajan, C. C. Chiang y S. L. Cooper, *Polym. Engineering Sci.*, 26, 20 (1.986)] y Couvret *et al* [D. Couvret, J. Brosse, S. Chevalier y J. Senet, *Eur. Polym. J.*, 27 (2), 193 (1.991)] publicaron su trabajo en introducción de grupos acrilato pendientes en porciones laterales en la cadena principal de oligómeros o polímeros. Sin embargo, su trabajo en la introducción de grupos funcionales pendientes ni estaba en el contexto de los recubrimientos en polvo ni estaba relacionado con oligómeros/polímeros cristalinos.

30 Sería deseable tener oligómeros o polímeros adecuados para composiciones de recubrimiento en polvo que puedan usarse para recubrimiento de sustratos altamente flexibles y/o termosensibles, en particular a bajas temperaturas, pero que sin embargo sean estables en el almacenamiento. Hasta ahora, no se ha proporcionado ni el oligómero, ni el polímero, ni la composición de recubrimiento en polvo.

35 Con "sustrato termosensible" en la presente y de ahora en adelante se quiere decir el sustrato que, debido a su naturaleza, se deteriorará parcialmente o totalmente bajo la influencia del calor. Por lo tanto, el tratamiento de dicho sustrato requiere en general temperaturas por debajo de 130°C, preferiblemente por debajo de 110°C. Ejemplos de sustratos termosensibles incluyen: cuero, cuero artificial, tejido, plástico (flexible), papel, cartón, madera, materiales compuestos de madera tales como, por ejemplo, tablero de partículas y tablero de fibra de densidad alta, media o baja.

Son ejemplos de sustratos altamente flexibles alambre, caucho y materiales de tipo caucho.

40 En un aspecto amplio, la invención como se describe en las reivindicaciones y como se describe en la descripción, proporciona un oligómero o polímero cristalino o semicristalino adecuado para una composición de recubrimiento en polvo, oligómero o polímero que en el curado por radiación y/o energía térmica se convierte en una matriz polimérica flexible que no tiene cristalinidad o que tiene cristalinidad reducida. La naturaleza de la matriz polimérica que se obtiene después de curar el oligómero o polímero según la invención, hace la invención especialmente adecuada para que se aplique sobre sustratos flexibles. Sin embargo, la invención no se limita al uso sobre sustratos flexibles, también puede usarse de manera muy conveniente sobre sustratos más rígidos.

50 En la presente y de ahora en adelante, con "matriz polimérica" se quiere decir la red que se obtiene después de curar o reticular el oligómero o polímero cristalino o semicristalino según la invención en presencia de sólo los otros productos químicos estrictamente necesarios. Así, por ejemplo, cuando la matriz polimérica se obtiene partiendo de un oligómero o polímero que está provisto de grupos adecuados para curado por UV, al menos un fotoiniciador es "otro producto químico estrictamente necesario". Cuando la matriz polimérica se obtiene partiendo de un oligómero o polímero que está provisto de grupos adecuados para curado térmico, al menos un agente reticulante es "otro producto químico estrictamente necesario". Es evidente que, por ejemplo, un pigmento o colorante no es "otro producto químico estrictamente necesario" en este sentido.

55 En el contexto de esta invención, con "matriz polimérica flexible" o "polímero flexible" o "recubrimiento flexible" se quiere decir una matriz o polímero o recubrimiento, como puede ser el caso, con una flexibilidad de al menos 10%, preferiblemente al menos 20%, más preferiblemente al menos 50% y lo más preferiblemente al menos 100%. La

flexibilidad se determina como la elongación por tracción a la rotura según la norma ISO 527, sin embargo, usando una velocidad de ensayo de tracción de 100 mm/min y una distancia de tracción máxima de 50 mm. En el caso de la matriz y el recubrimiento la determinación se realiza sobre una matriz o recubrimiento no pigmentado. Se ensayó la matriz polimérica flexible o polímero flexible usando la máquina para ensayos de tracción Stable Micro System (SMS). Se calculó la resistencia a la tracción como sigue:

$$\text{Resistencia a la tracción} = \frac{\text{carga de rotura máxima}}{\text{área transversal}}$$

en la que el área transversal = anchura media x espesor medio

Y la elongación por tracción a la rotura se calculó como sigue:

$$\text{Porcentaje elongación} = \frac{\text{longitud libre final} - \text{longitud libre inicial}}{\text{longitud libre inicial}} \times 100\%$$

La invención se refiere especialmente a un oligómero o polímero cristalino o semicristalino adecuado para una composición de recubrimiento en polvo que en el curado se convierte en una matriz polimérica termoendurecible, flexible, que no presenta cristalinidad o presenta una cristalinidad reducida.

En un aspecto más, la invención se refiere a oligómero y/o polímero cristalino o semicristalino que cuando se somete a calor funde y fluye a una temperatura baja entre 60°C y 180°C, más preferiblemente entre 60° y 140°C y cuando se somete con posterioridad a curado en estado fundido por radiación y/o energía térmica, proporciona un recubrimiento con una matriz polimérica de baja temperatura de transición vítrea (T_g), completamente amorfa, altamente flexible o matriz polimérica de baja T_g de bajo grado de cristalinidad, altamente flexible, oligómero o polímero que presenta una temperatura de fusión de 160°C o menor y que en el curado proporciona una matriz polimérica flexible con una T_g de 30°C o menos. Preferiblemente, la temperatura de fusión está por debajo de 120°C. Preferiblemente, la T_g es menor que 20°C. Más preferiblemente, la temperatura de fusión está por debajo de 120°C y la T_g es menor que 20°C. Preferiblemente, el oligómero o polímero puede curarse por radiación UV o de manera térmica.

En un aspecto, la invención proporciona un oligómero o polímero cristalino o semicristalino adecuado para una composición de recubrimiento en polvo, en la que el oligómero o polímero comprende moléculas de cadena ramificada que contienen a lo largo de la cadena del oligómero o polímero grupos funcionales pendientes aleatoriamente distribuidos que están de manera que proporcionan, en el curado del oligómero o polímero, más polimerización y/o reticulación del oligómero o polímero para proporcionar una matriz polimérica flexible que no presente cristalinidad o que presente una cristalinidad reducida. El oligómero o polímero es un poliuretano o un poliéster. También pueden estar presentes grupos pendientes que sean inertes al curado.

En otro aspecto, la invención proporciona una composición adecuada para un recubrimiento en polvo que comprende monómeros para un oligómero o polímero cristalino o semicristalino y uno o más monómeros copolimerizables, siendo al menos un monómero tal que proporcione, en el curado de la composición, más polimerización y/o reticulación de la resina para proporcionar un polímero flexible que no presente cristalinidad o que presente una cristalinidad reducida.

En un aspecto preferido, la invención proporciona una composición adecuada para un recubrimiento en polvo que comprende monómeros para un poliuretano o poliéster cristalino o semicristalino y uno o más monómeros copolimerizables, siendo al menos un monómero copolimerizable con al menos dos grupos funcionales o reactivos y al menos un grupo ramificado, siendo el monómero copolimerizable tal que proporcione, en el curado de la composición, más polimerización y/o reticulación del oligómero o polímero para proporcionar una matriz polimérica flexible que no presente cristalinidad o que presente una cristalinidad reducida.

En un aspecto preferido, se proporciona un poliuretano cristalino o semicristalino adecuado para composición de recubrimiento en polvo, poliuretano cristalino o semicristalino que comprende unidades procedentes de un diisocianato, un diol lineal y uno o más dioles ramificados. En el curado del poliuretano cristalino o semicristalino, tiene lugar más polimerización y/o reticulación dando como resultado una matriz polimérica flexible que no presenta cristalinidad o que presenta una cristalinidad reducida. Preferiblemente, el oligómero y/o polímero se elige de manera que la matriz polimérica flexible resultante que no presenta cristalinidad o que presenta una cristalinidad reducida presente una T_g baja. Preferiblemente, la T_g está por debajo de 30°C, más preferiblemente la T_g es 10°C o menor, incluso más preferiblemente 0°C o menor.

5 En otro aspecto preferido, se proporciona un poliéster cristalino o semicristalino adecuado para una composición de recubrimiento en polvo, poliéster cristalino o semicristalino que comprende unidades procedentes de un ácido dicarboxílico alifático o aromático o sus derivados funcionales tales como haluros de ácido alifático o aromático, anhídridos de ácido o ésteres, un diol lineal y uno o más dioles ramificados. Como anteriormente, el curado da como resultado una matriz polimérica flexible que no presenta cristalinidad o que presenta una cristalinidad reducida.

10 La invención también proporciona una composición adecuada para un recubrimiento en polvo que comprende uno o más oligómeros o polímeros cristalinos o semicristalinos, en el que el oligómero o polímero o cada oligómero o polímero es lineal y comprende al menos dos grupos terminales funcionales, en la que dicha composición en el curado se convierte en una matriz polimérica flexible que no presenta cristalinidad o que presenta una cristalinidad reducida. Por ejemplo, se pueden usar dos oligómeros y/o polímeros diferentes con diferentes puntos de fusión.

15 La invención incluye tanto el oligómero como polímero como se describe en la presente memoria y una composición de recubrimiento adecuada como una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos un oligómero o polímero de la invención. Las composiciones según la invención contendrán típicamente al menos un componente auxiliar más habitual para composiciones de recubrimiento, como será evidente para los expertos en la materia. Los ejemplos de componentes auxiliares son: cargas, agentes desgasificantes, agentes dispersantes, agentes fluidificantes, agentes activadores del flujo, agentes que influyen en la reología, agentes anti- o desespumantes, estabilizantes (de la luz), espesantes, agentes humectantes, agentes antidescahirientes, agentes antisedimentación, agentes antifloculación, agentes deslustradores, activadores de la adhesión, aditivos estructurales, aditivos potenciadores de brillo y catalizadores. Las cargas adecuadas son, por ejemplo, óxidos, silicatos, carbonatos y sulfatos de metal. Pueden usarse, por ejemplo, agentes antioxidantes primarios y/o secundarios, estabilizantes UV, por ejemplo, quinonas, compuestos fenólicos (estéricamente impedidos), fosfonitos, fosfitos, tioéteres y compuestos ELAI (estabilizantes de la luz aminoimpedidos) como estabilizantes. Los ejemplos de agentes desgasificantes son benzoína y bisbenzoato de ciclohexanodimetanol. Los agentes fluidificantes incluyen, por ejemplo, poli(acrilatos de alquilo), fluorohidrocarburos y fluidos de silicona. Otros aditivos adecuados son, por ejemplo, aditivos para mejorar la carga triboeléctrica, por ejemplo, aminas terciarias estéricamente impedidas que se describen en la patente europea EP0371528B. Preferiblemente, el al menos un componente auxiliar habitual para composiciones de recubrimiento se elige de la lista que comprende agente reticulante, fotoiniciador, colorante o agente fluidificante. Opcionalmente, pueden estar presentes otros componentes en la composición según la invención junto al oligómero o polímero y el componente auxiliar. Los componentes, que constituyen la composición según la invención, se eligen así preferiblemente para proporcionar a la composición total una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente. Preferiblemente, la composición es una composición de recubrimiento en polvo.

35 Los oligómeros y/o polímeros que son adecuados para ser incorporados en una composición de recubrimiento según la invención pueden curarse, dependiendo de los grupos funcionales que estén presentes en los mismos, por técnicas conocidas para el experto en la materia. Son ejemplos de técnicas de curado, curado térmico (por ejemplo, por irradiación IR) o curado por radiación (por ejemplo, por radiación UV o de haz de electrones (HE)). Las diversas técnicas de curado son conocidas para el experto en la materia. El aparato para estas técnicas de curado está comercialmente disponible.

40 Los oligómeros y/o polímeros adecuados para una composición de recubrimiento en polvo y la composición de la presente invención son curables de manera térmica o por radiación, preferiblemente curables por radiación UV.

Las composiciones de la invención son estables en el almacenamiento y no muestran, o sustancialmente no muestran, bloqueo en el almacenamiento, incluso durante periodos prolongados. Preferiblemente, las composiciones presentan una temperatura de fusión de 60°C a 180°C, más preferiblemente entre 60°C y 140°C.

45 En un aspecto más, se proporciona un procedimiento para proporcionar un sustrato con un recubrimiento flexible, procedimiento que comprende las siguientes etapas:

1. proporcionar una composición de recubrimiento según la invención;
2. aplicar la composición de recubrimiento sobre la superficie del sustrato
3. someter el sustrato recubierto a calor produciendo que la composición de recubrimiento funda y fluya a una temperatura entre 60°C y 180°C seguido por
- 50 4. curar en el estado fundido por radiación y/o energía térmica.

El procedimiento según la invención es especialmente adecuado para proporcionar un sustrato flexible y/o termosensible con un recubrimiento flexible. La composición de recubrimiento es preferiblemente una composición de recubrimiento en polvo. El curado de la composición de recubrimiento fundida sobre el sustrato se realiza preferiblemente por radiación UV y/o calor. Como entenderá el experto en la materia, el procedimiento según la invención es igualmente adecuado para recubrimiento de la superficie total del sustrato, así como de sólo una parte de ella.

La invención también proporciona un procedimiento para recubrir un sustrato flexible o termosensible, procedimiento que comprende proporcionar una composición de recubrimiento en polvo según la invención y recubriendo de polvo dicho sustrato con dicha composición.

- 5 La invención incluye el uso de la composición de recubrimiento según la invención. Preferiblemente, la composición de recubrimiento se usa para recubrimiento en polvo de sustratos flexibles o termosensibles. Preferiblemente, la composición de recubrimiento se usa para recubrimiento de cuero o cuero artificial.

La invención también proporciona un sustrato, preferiblemente un sustrato flexible y/o termosensible, recubierto con una composición de recubrimiento según la invención. El sustrato se recubre preferiblemente con una composición de recubrimiento en polvo.

- 10 Por una matriz polimérica flexible que no presenta cristalinidad o que presenta una cristalinidad reducida, se quiere decir una en la que la cristalinidad ha sido reducida sustancialmente bastante con respecto a la cristalinidad del oligómero o polímero cristalino o semicristalino, inicial. Convenientemente, la matriz polimérica flexible presenta una cristalinidad de aproximadamente 20% o menos, preferiblemente menor que 20% como se describe además en la presente memoria. Se prefieren polímeros sustancialmente no cristalinos o amorfos.
- 15 El grado de cristalinidad se determina por calorimetría diferencial de barrido (CDB). El grado de cristalinidad, C, de un polímero semicristalino se calcula como sigue:

$$C = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \cdot 100\%$$

- 20 donde

ΔH es el calor de fusión [J/g] medido a partir de CDB.

$\Delta H_{100\%}$ es el calor de fusión del correspondiente polímero cristalino al 100% [J/g] proporcionado por la bibliografía, véase, por ejemplo W. J. Macknight, M. Yang y T. Kajiyama. ACS Polym. Preprints, 1.968 (9), págs. 860-865 y las referencias citadas en la presente memoria).

- 25 El instrumento de CDB es un CDB822e provisto de una estación de datos de análisis térmico. El ordenador para controlar el módulo CDB se ha fijado con el sistema operativo Windows NT y se instaló con software profesional STARe para medición por CDB proporcionada por Mettler Toledo. Se usaron mercurio e indio para calibrar la temperatura del instrumento y los ajustes de energía. Las masas de muestras de CDB fueron entre 9-13 mg y se analizaron en recipiente de aluminio estándar de 40 μ . Los datos se recogieron de -50 a 150°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min con purga de nitrógeno. Los termogramas de CDB se normalizaron a peso de muestra equivalente para comparación. Se determinaron los puntos de cristalización, de fusión y las temperaturas de transición vítrea usando el software de CDB.
- 30

- La temperatura de transición vítrea del oligómero o polímero se determinó por el instrumento y el método CDB descrito anteriormente. La temperatura de transición vítrea se calculó de manera automática en el punto medio STARe. El punto medio STARe se define como el punto de intersección del bisector de ángulo con la curva de medición. Este bisector de ángulo pasa por el punto de intersección de las líneas de referencia antes y después de la transición.
- 35

- La presente invención proporciona una composición de recubrimiento en polvo estable al almacenamiento que proporcionará una matriz polimérica (muy) flexible, a diferencia de las composiciones de recubrimiento en polvo existentes. Las composiciones de recubrimiento en polvo proporcionadas en la presente memoria son capaces de fluir y curarse a bajas temperaturas y, por lo tanto, pueden usarse para recubrimiento, por ejemplo, de sustratos termosensibles.
- 40

- La invención se refiere a una composición de recubrimiento en polvo que se basa en al menos un polímero u oligómero cristalino o semicristalino que presenta una cadena principal flexible (es decir, T_g baja) en el estado amorfo. Difiere de las composiciones de recubrimiento en polvo existentes que se basan en polímeros amorfos de T_g alta (típicamente por encima de 50°C) y en las que los polímeros cristalinos o los agentes de reticulación cristalinos se añaden para el beneficio de mejorar el flujo.
- 45

- La presente invención hace uso de oligómeros y/o polímeros cristalinos o semicristalinos que pueden modificarse además para modificar las propiedades totales. Los oligómeros y/o polímeros son sólidos adecuados para una composición de recubrimiento en polvo y oligómeros y/o polímeros que proporcionan al polvo suficiente estabilidad en el almacenamiento (es decir, sin bloqueo o pegajosidad a la vez). Sin embargo, en la fusión y flujo, típicamente a una temperatura entre 60-180°C, preferiblemente menor que 140°C y curado en el estado fundido a bajas temperaturas, el oligómero o polímero cristalino o semicristalino polimerizará o reaccionará, además, conduciendo a
- 50

un polímero de red reticulada (también referido como "matriz polimérica") y se convierte en un grado bajo de cristalinidad o matriz polimérica amorfa de baja T_g . La T_g está preferiblemente por debajo de temperaturas ambiente, más preferiblemente 10°C por debajo de temperatura ambiente, incluso más preferiblemente 20°C por debajo de temperatura ambiente. Con "temperatura ambiente" se quiere decir en general una temperatura en el intervalo de $20\text{-}25^\circ\text{C}$, más específicamente 21°C). El recubrimiento es muy flexible, como se muestra por la Figura 1. El recubrimiento según la presente invención difiere de los recubrimientos en polvo existentes que tienden a ser rígidos debido a la alta T_g (típicamente por encima de 50°C) de los polímeros amorfos empleados. La presente composición de recubrimiento en polvo es preferiblemente curable por UV, pero también puede curarse de manera térmica dependiendo de los grupos funcionales incorporados en el oligómero y/o polímero. También es posible aplicar curado por UV y térmico en combinación.

La presente composición de recubrimiento en polvo es adecuada para recubrimiento de sustratos termosensibles y/o muy flexibles. La Figura 1 muestra una muestra de cuero doblada recubierta con un recubrimiento en polvo de la invención que se curó por radiación UV. La flexibilidad del recubrimiento es evidente cuando se dobla la muestra de manera como se muestra en la Figura 1 y no hay grieta o rotura en el recubrimiento.

La composición de recubrimiento en polvo y el recubrimiento proporcionado por esta invención son adecuados para sustratos termosensibles y en particular sustratos (muy) flexibles. Ejemplos de sustratos flexibles y termosensibles incluyen: cuero, tejido, papel y plástico flexible. Los sustratos termosensibles incluyen madera, materiales compuestos de madera tales como tablero de partículas y tablero de fibra de densidad alta, media o baja. Ejemplos de sustratos flexibles incluyen alambre y caucho. La composición de recubrimiento en polvo y el recubrimiento proporcionados por esta invención también pueden aplicarse a sustratos termorresistentes tradicionales y materiales compuestos y componentes resistentes al calor, aunque las ventajas de la presente invención se demuestran más claramente sobre sustratos termosensibles y/o flexibles.

El oligómero o polímero elegido como la resina principal (que, como se entenderá, se formulará durante la fabricación de los monómeros apropiados) para la composición de recubrimiento puede ser cualquier oligómero o polímero adecuado, siempre que posea un punto de fusión adecuado y un grado de cristalinidad adecuado cuando está en el estado no curado. Un punto de fusión adecuado es uno que estará por encima de la temperatura de almacenamiento requerida, pero por debajo de la temperatura de endurecimiento deseable. Un grado de cristalinidad adecuado es uno que proporciona un recubrimiento en polvo que es estable durante el almacenamiento, para prevenir o minimizar cualquier bloqueo de la formulación en polvo en forma de partículas. Los polímeros semicristalinos o cristalinos son, por lo tanto, preferidos y son los más adecuados. Los polímeros adecuados incluyen poliuretanos y poliésteres. Los poliuretanos son preferidos en particular. Se prefiere usar oligómeros o polímeros con un punto de fusión (T_m) por debajo de 120°C , más preferiblemente por debajo de 100°C . Para el polímero curado, se prefiere una temperatura de transición vítrea (T_g) por debajo de 50°C , por ejemplo, se prefiere una T_g por debajo de temperatura ambiente ($20\text{-}25^\circ\text{C}$), en particular una T_g por debajo de 0°C . Los oligómeros o polímeros usados pueden fabricarse según métodos conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, por polimerización (condensación o adición) por etapas de monómeros adecuados.

La composición según la invención puede comprender uno o más oligómeros y/o polímeros. En el caso de que se use más de un oligómero y/o polímero, el presente en la cantidad más alta se referirá aquí y de ahora en adelante como "resina principal" u "oligómero principal" o "polímero principal". Con cantidad más alta se hace referencia a la cantidad en gramos.

Un principio de la invención se basa en la idea de proporcionar un oligómero o polímero adecuado para una composición de recubrimiento en polvo y una composición que comprende el oligómero o polímero en la que, antes de curado en el estado fundido, el oligómero o polímero en la composición posee propiedades cristalinas o semicristalinas, pero composición que, después de fusión, flujo y curado, proporciona una película de alta flexibilidad. Se ha encontrado que esto puede conseguirse asegurando que, después de curado, la red polimérica obtenida después de curado de la composición según la invención está esencialmente en un estado amorfo o poco cristalino, con una baja T_g , preferiblemente una T_g de muy por debajo de temperatura ambiente.

La conversión del componente oligómero o polímero en un estado de baja T_g amorfo o poco cristalino, puede conseguirse, por ejemplo, por polimerización y/o reticulación adicional del oligómero o polímero presente en la composición no curada inicial. Preferiblemente, esta polimerización y/o reticulación adicional se inicia por radiación o de manera térmica o por una combinación de las dos. Preferiblemente, se efectúa curado por radiación UV o de manera térmica o por una combinación de las dos. Esto da como resultado preferiblemente una red polimérica esencialmente amorfa que confiere alta flexibilidad a la película curada, haciendo así la película particularmente adecuada para uso con sustratos flexibles.

El objeto de la invención puede conseguirse, si se desea, empleando uno o más oligómeros o polímeros cristalinos o semicristalinos, por ejemplo, un poliuretano o un poliéster (por ejemplo, policaprolactona), siempre que el oligómero o polímero posea al menos grupos funcionales terminales capaces de proporcionar reticulación y/o polimerización adicional del oligómero o polímero. Preferiblemente, dichos grupos funcionales son curables por UV (por ejemplo, grupos acrilato) o curables de manera térmica con un extendedor de cadena o reticulador adecuado de funcionalidad ≥ 2 . Dentro del alcance de la invención se debería entender que cuando se menciona acrilatos también pueden

usarse metacrilatos.

Alternativamente, en una realización preferida, los monómeros para el oligómero o polímero cristalino o semicristalino de base se copolimerizan, preferiblemente de manera aleatoria, con uno o más monómeros adecuados más. Uno o más de los monómeros sirven para proporcionar grupos reactivos o funcionales que en el curado den lugar a más polimerización y/o reticulación de manera que el polímero resultante presente cristalinidad reducida y carácter sustancialmente amorfo. La copolimerización con los monómeros adecuados adicionales proporciona un oligómero o polímero modificado con alguna reducción en punto de fusión y cristalinidad (comparado con el oligómero o polímero puro), pero el oligómero o polímero modificado no curado presenta la ventaja de ser suficientemente cristalino para ser estable en el almacenamiento (es decir, es aún cristalino o semicristalino), mientras que permite la fusión y flujo a menores temperaturas para que pueda ser utilizable con sustratos muy flexibles y/o termosensibles.

En el caso de que se empleen monómeros copolimerizables, se prefiere usar uno o más monómeros difuncionales ramificados (es decir, que posean dos grupos reactivos o funcionales), en el caso de que esté presente al menos una ramificación o grupo lateral. En el caso de que se use un monómero copolimerizable, el monómero debe poderse incorporar a la cadena principal del oligómero o polímero cristalino o semicristalino.

Preferiblemente, en al menos un monómero, una ramificación o grupo lateral contiene un grupo insaturado, o un grupo funcional o reactivo, que puede experimentar reacciones de polimerización y/o reticulación en el curado, preferiblemente en el curado de manera térmica o con radiación UV, con o sin la necesidad de agentes de reticulación adicionales. Los monómeros adecuados incluyen dioles ramificados. Son adecuados en particular los compuestos dioles ramificados que contienen uno o más grupos insaturados, por ejemplo, acrilato o alilo, en una de las ramificaciones, aunque puede usarse cualquier grupo reactivo adecuado.

En una realización preferida, se emplean dos monómeros, denominados monómeros A y B además de los monómeros necesarios para el oligómero o polímero. Ambos monómeros pueden estar de acuerdo con la descripción anterior, aunque son preferiblemente diferentes. El monómero A es preferiblemente un compuesto difuncional ramificado con al menos una ramificación que contiene un grupo insaturado o reactivo como se describió anteriormente, mientras que el monómero B es preferiblemente un compuesto difuncional ramificado sin modificación adicional. Por ejemplo, el monómero A puede ser un diol con al menos una ramificación que contiene un grupo acrilato o alilo y el monómero B puede ser un diol con al menos un grupo alquilo ramificado. Estos monómeros son, por ejemplo, particularmente adecuados para copolimerización con los monómeros requeridos para poliuretanos.

Preferiblemente, el Monómero A contiene uno o más grupos funcionales curables por radiación UV tales como grupos acrilato o alilo, de manera que sea aplicable curado a baja temperatura. Alternativamente, los grupos funcionales curables de manera térmica tales como los grupos ácido carboxílico, epoxi, isocianatos, amino e hidroxilo, se incluyen en el monómero A. Estos pueden experimentar reacciones de polimerización y/o reticulación en el curado, aunque generalmente se requieren agentes reticulantes adicionales en las formulaciones de recubrimiento, tales como agentes de reticulación a base de isocianatos o epoxi o anhídridos de ácido o una combinación de los mismos.

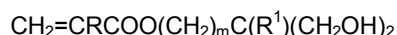
La cantidad total de monómero o monómeros copolimerizables puede variar y puede ser, por ejemplo, hasta 100% o más sobre una base en moles con respecto al oligómero o polímero. Un intervalo de 10-90% es adecuado para la mayoría de las aplicaciones.

En una realización preferida, un oligómero o polímero de poliuretano cristalino o semicristalino se prepara por copolimerización de una composición de monómero que comprende Monómero I, II, A y B:

Monómero I: al menos un diisocianato con una cadena principal flexible tal como, por ejemplo, un diisocianato alifático, convenientemente diisocianato de hexametileno (DIH);

Monómero II: al menos uno, un diol con una cadena principal alifática flexible o una cadena principal que contiene uniones éter, por ejemplo, dietilenglicol (DEG);

Monómero A: al menos un diol con grupo acrilato curable por UV de la fórmula general:

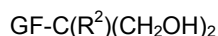


donde R es -H o -CH₃

R¹ es H o un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} lineal o ramificado donde n es un número entero entre 1 y 4,

m es un número entero entre 1 y 4

o alternativamente para una resina de curado térmico, un diol de la fórmula general:



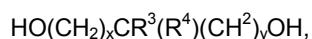
donde GF representa un grupo funcional que es grupo ácido carboxílico, epoxi, isocianato, amino, (met)acrilato o hidroxilo adecuado para curado térmico con un agente de reticulación,

5 R^2 es un grupo alquilo lineal o ramificado, $-C_nH_{2n+1}$ donde n es un número entero elegido entre 1 y 4, preferiblemente entre 2-4.

Ejemplos de monómero A incluyen acrilato de 2,2-dihidroximetilbutilo (ADHB) y ácido 2,2-bis(hidroximetil)butírico (BHB). Estos compuestos son útiles en particular junto con poliuretanos, pero pueden usarse con otros polímeros si se desea.

Monómero B: un diol de la fórmula general:

10



donde x e y son números enteros e independientemente entre sí se eligen entre 1 y 6.

R^3 es H o un grupo alquilo $-C_nH_{2n+1}$ lineal o ramificado, en el que n es un número entero elegido entre 1 y 4.

R^4 es un grupo alquilo $-C_nH_{2n+1}$ lineal o ramificado donde n es un número entero elegido entre 1 y 9.

15 El Monómero B puede ser, por ejemplo, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol (BEP).

Los monómeros I y II son una pareja tal que cuando un poliuretano se fabrica a partir de sólo los monómeros I y II, será cristalino o semicristalino con una T_m preferiblemente por debajo de 160°C y una T_g por debajo de 50°C preferiblemente muy por debajo de temperatura ambiente. Convenientemente una pareja de manera que se usen DIH y DEG para proporcionar un poliuretano lineal con un grupo terminal -OH que tenga T_m oscilando desde 68°C a 125°C cuando la masa molar del poliuretano oscila de 380 a 4.220 g/mol. Se prefieren DIH y DEG como los monómeros para las resinas de esta invención.

25 Se encontró que el monómero A sirve para introducir grupos funcionales pendientes en la cadena principal de poliuretano cuyos grupos funcionales en el curado dan lugar a más polimerización y/o reticulación de manera que la matriz polimérica resultante presente cristalinidad reducida y carácter sustancialmente amorfo. Los grupos pendientes también sirven para reducir la T_m y la cristalinidad del poliuretano no curado comparado con un poliuretano fabricado sólo a partir de monómero I y II para que el poliuretano presente una menor T_m más adecuada para fusión y flujo a baja temperatura. También se encontró que el monómero B sirve principalmente para introducir grupos pendientes inertes que no intervienen en las reacciones de curado pero que reducen más la T_m y la cristalinidad de poliuretano curado o no curado pero en particular para reducir la cristalinidad del poliuretano curado.

30 Se incorpora monómero B en la composición para fabricar el poliuretano según la invención debido a que en general es más barato que el Monómero A pero además puede ser más eficaz que el Monómero A en la reducción de la T_m y la cristalinidad de poliuretano no curado o curado.

35 En un aspecto amplio, la composición comprende una mezcla de diisocianato (monómero I) y un diol (tres diferentes dioles, es decir, monómeros II, A y B). El monómero II diol es preferiblemente un diol lineal, mientras que los monómeros dioles A y B son preferiblemente ambos dioles ramificados. En la preparación de las resinas de poliuretano curables por UV, la relación molar de diisocianato:diol (total) es preferiblemente de 1:2 a 1,1:1,0, de manera que se puedan obtener poliuretanos de diferentes masas molares y cristalinidades, conocidos por los expertos en la materia. Más preferiblemente, la relación es de 2:3 a 1:1 y lo más preferiblemente alrededor de 2:3.

40 En una realización preferida para resinas de poliuretano curables por UV, se emplean cuatro monómeros, denominados Monómeros I, II, A y B. El monómero I es DIH, el monómero II es DEG, el monómero A es acrilato de 2,2-dihidroximetilbutilo (ADHB) y el monómero B es 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol (BEP). Las cantidades relativas de los cuatro monómeros pueden variar.

45 El porcentaje (en moles) de los dioles ramificados en el contenido total en dioles, al que contribuyen los monómeros A más B (si están presentes), puede variar bastante ampliamente, aunque preferiblemente está dentro del intervalo de 10% a 90%. Se ha encontrado un porcentaje de 30% y mayor para proporcionar buenos resultados, en particular en el intervalo entre 40-42%, más en particular aproximadamente 40%.

50 La fracción en moles de monómero A en la mezcla de A y B (es decir, la fracción en moles de monómero A en los dioles ramificados) se encontró que era importante. Convenientemente, la fracción en moles de monómero A en el intervalo de 20% a 60%, preferiblemente 30% a 50%, es adecuado en general para conseguir el nivel deseado de baja cristalinidad en la película curada. Una composición preferida en particular presenta una relación molar de diisocianato a diol total de aproximadamente 2:3 y un porcentaje (en moles) de monómero A más monómero B de aproximadamente 40% en los dioles totales (es decir, $\{A+B\}/\{II+A+B\} = 40\%$ en moles). Sin embargo, esto variará en

alguna extensión dependiendo exactamente de qué combinación de monómeros se elige, la relación molar de diisocianatos a dioles y el porcentaje del monómero A y B ramificado en los dioles totales. La experimentación de rutina revelará las proporciones molares ideales para cualquier sistema determinado.

5 Cuando se emplea curado térmico, puede elegirse ácido 2,2-bis(hidroxi metil)butírico (BHB), por ejemplo, como monómero A. El grupo ácido carboxílico estéricamente impedido en este monómero es menos reactivo que el grupo hidroxilo primario para que permita que se prepare un poliuretano con grupos ácido carboxílico pendientes capaces de polimerización y/o reticulación adicional en presencia de agentes de reticulación adecuados en el curado, justo como los grupos acrilatos curables por UV descritos previamente. De nuevo, la experimentación de rutina revelará las proporciones molares ideales para cualquier sistema determinado.

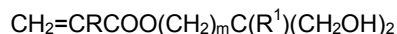
10 En otra realización, para una composición de recubrimiento a base de poliéster un oligómero o polímero de poliéster cristalino o semicristalino puede prepararse por copolimerización de un ácido carboxílico alifático, cicloalifático y/o aromático y al menos un diol. Preferiblemente, el oligómero o polímero de poliéster cristalino o semicristalino se elige de manera que cuando se somete a calor funde y fluye a una temperatura baja entre 60°C y 180°C, más preferiblemente entre 60° y 140°C y cuando se somete a curado en estado fundido por radiación y/o energía térmica, proporcionará un recubrimiento muy flexible con una matriz polimérica de baja temperatura (T_g) de transición vítrea, completamente amorfa o matriz polimérica de baja T_g de bajo grado de cristalinidad.

15 En otra realización preferida, para una composición de recubrimiento a base de poliéster, puede prepararse un oligómero o polímero de poliéster cristalino o semicristalino por copolimerización de la siguiente composición de monómero que comprende Monómero I, II, A y B:

20 Monómero I: al menos un ácido dicarboxílico de fórmula $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ donde m es un número entero elegido entre 0 y 16 o ácido isoftálico o ácido tereftálico o los derivados funcionales tales como, por ejemplo, haluros de ácido, anhídridos de ácido y ésteres metílicos o etílicos de los ácidos mencionados.

25 Monómero II: al menos un diol de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ donde n es 2 a 16, preferiblemente 3 a 16 cuando el monómero I es ácido isoftálico o un derivado funcional del mismo tal como la forma de éster, o 5 a 16 cuando el monómero I es ácido tereftálico o su forma de éster o dietilenglicol o un poliéter diol de longitud de cadena corta o 1,4-dihidroxi metilciclohexano

Monómero A: al menos un diol con grupo acrilato curable por UV de la fórmula general:

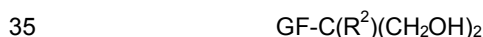


30 donde R es -H o -CH₃

R¹ es H o cualquier grupo alquilo -C_nH_{2n+1} lineal o ramificado donde n es un número entero entre 1 y 4,

m es un número entero entre 1 y 4

o alternativamente para una resina de curado térmico, un diol de la fórmula general:



donde GF representa un grupo funcional que es grupo ácido carboxílico-, epoxi-, isocianato-, amino-, (met)acrilato- o hidroxilo adecuado para curado térmico con un agente reticulante,

R² es un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} lineal o ramificado (donde n = 1-4, preferiblemente 2-4)

Monómero B: un diol de la fórmula general:



donde x e y son números enteros, elegidos independientemente entre sí entre 1 y 6

R³ es H o un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} lineal o ramificado (donde n = 1-4)

R⁴ es un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} lineal o ramificado (donde n = 1-9)

45 De nuevo, la experimentación de rutina revelará las proporciones molares ideales para cualquier sistema determinado en términos de equilibrio de la T_m y cristalinidad del poliéster antes y después de curado, pero los intervalos y las proporciones, ilustrados anteriormente para un oligómero o polímero de poliuretano cristalino o semicristalino son aplicables en general.

Una composición de recubrimiento en polvo según la invención puede formularse usando el oligómero y/o polímero

5 descrito y está preferiblemente en la forma de un polvo en forma de partículas, suelto, fino, seco, que es estable a temperatura ambiente, preferiblemente estable hasta próxima a la temperatura de fusión de la composición. Pueden formularse composiciones según procedimientos conocidos en la técnica (véase, por ejemplo, Misev, T. A., "Powder Coatings", John Wiley and Sons Ltd, Chichester (1.991). Así, en términos generales, los componentes monoméricos se mezclan juntos y se copolimerizan en condiciones adecuadas y se mezclan más después con componentes minoritarios cuando sea necesario. Estos pueden incluir agentes de reticulación, fotoiniciadores, colorantes, agentes fluidificantes, como será evidente para los expertos en la materia. Después de la aplicación, la composición se cura usando radiación y/o de manera térmica, como entenderá el experto en la materia. Los diversos ingredientes se mezclan preferiblemente y se formulan después como un polvo en forma de partículas seco.

10 Un ejemplo de una formulación de recubrimiento en polvo es:

Ingrediente	Descripción	Partes en peso
Aglutinante	Resina de acrilato de poliuretano (como en el Ejemplo 2)	75
	Resina de acrilato de poliuretano (como en el Ejemplo 1)	18
Fotoiniciador	Irgacure® 184 (Ciba)	2
Agente fluidificante	WorléeAdd® 904 (Worlée-Chemie GmbH)	3
Cargas	Sílice modificada con acrilato	2
Total		100

15 La composición de recubrimiento en polvo de la invención, presenta preferiblemente una temperatura de fusión menor que 120°C, preferiblemente menor que 100°C. Convenientemente, la temperatura es aproximadamente 80°C o menor. El oligómero y/o polímero en la composición de recubrimiento en polvo puede elegirse para conseguir esto. Preferiblemente, la fusión y el flujo de la composición de recubrimiento tiene lugar a una temperatura de 60°C a 140°C. La temperatura de fusión comparativamente baja presenta la ventaja de permitir que se use la composición sobre sustratos termosensibles, sin que se dañe el sustrato. También, la naturaleza cristalina o semicristalina del oligómero o polímero no curado permite un buen flujo por encima de la temperatura de fusión.

20 Las películas curadas proporcionadas por las composiciones de recubrimiento de la presente invención son flexibles, de manera que ventajosamente pueden aplicarse a sustratos flexibles tal como cuero sin agrietamiento o fraccionamiento cuando se dobla el sustrato. Preferiblemente, el grado de cristalinidad en el recubrimiento está por debajo de 20%, preferiblemente 10% o menor, más preferiblemente 5% o menor. En algunos casos, y éstos son particularmente preferidos, la cristalinidad será cero o estará próxima a cero, es decir, la matriz polimérica del recubrimiento será amorfa o sustancialmente amorfa. Como será evidente a partir de los Ejemplos, el grado de cristalinidad en la película curada puede controlarse variando las proporciones de los diversos componentes en la composición de recubrimiento, en particular los monómeros A y B. Puede usarse experimentación de rutina para proporcionar el nivel deseado de cristalinidad en cualquier sistema particular.

30 La cristalinidad puede medirse convencionalmente por calorimetría diferencial de barrido (CDB) por comparación del cambio de entalpía de fusión del oligómero o polímero con los valores de la bibliografía para un cristal único de oligómero o polímero fabricado a partir de monómero I y II solamente.

35 La temperatura de transición vítrea (T_g) de la película o recubrimiento curado final es un factor importante. En términos generales, la película curada tendrá una baja T_g, por ejemplo, por debajo de 50°C o aproximadamente 30°C o menor, preferiblemente una de, temperatura ambiente (20-25°C) o menor, preferiblemente sustancialmente por debajo de temperatura ambiente. Es deseable una T_g por debajo de 15°C, preferiblemente por debajo de 10°C, más preferiblemente por debajo de 0°C. En general, cuanto menor la T_g, menor la temperatura hasta la que se mantiene una buena flexibilidad de la película o el recubrimiento curado.

Los siguientes ejemplos ilustran algunas realizaciones preferidas de la invención.

Ejemplo 1

40 Este ejemplo se basa en poliuretano como el polímero principal. Se sintetizó Monómero A, acrilato de 2,2-dihidroximetilbutilo (ADHB), de fórmula CH₂=CHCOOCH₂C(CH₂OH)₂CH₂CH₃, según el método proporcionado por Couvret *et al* [D. Couvret, J. Brosse, S. Chevalier y J. Senet, *Eur. Polym. J.*, 27 (2), 193 (1.991)] y F. R. Galiano *et al* [Fr. 1366079 con fecha 10 de julio de 1.964 y la patente de EE.UU. USP 3210327, con fecha 5 de octubre de 1.965]

como sigue.

Primero, se preparó 5-etil-5-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (EHDD) haciendo reaccionar trimetilolpropano (TMP) (268 g, 2,0 moles) con acetona en exceso (1.160 g, 20 moles) en un disolvente tal como tolueno (1 litro) a 62-109°C durante 7,0 horas. Se añadieron 3,0 g de ácido p-toluenosulfónico como catalizador. La cantidad en exceso de acetona se usó para mejorar el rendimiento de EHDD basado en TMP. Se obtuvo EHDD por destilación del producto bruto (115°C a 0,7 kPa (5 mm de Hg)).

Se usó después EHDD (121,5 g) para reaccionar con cloruro de acrilóilo (62,8 g) en cloroformo (190 ml), se enfrió con un baño de hielo/agua, durante 13 horas. Se añadió trietilamina (72,6 g) a la mezcla de reacción para neutralizar el HCl producido por la reacción. Después de filtración, se disolvieron los residuos en agua destilada y se extrajeron con un disolvente orgánico, tal como cloroformo. Se desechó la capa acuosa y se lavó la capa de disolvente con un volumen igual de una disolución de ácido clorhídrico al 5% y después con agua destilada. Se recogió la capa de disolvente y se secó con MgSO₄. Después de filtración se retiró después el disolvente. Se destiló el producto bruto a presión reducida (59°C a 0,1 kPa (0,8 mm de Hg)) y se obtuvo 5-acrilóiloximetil-5-etil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (AEDD).

Se llevó a cabo la hidrólisis de AEDD a 45°C por agitación de AEDD con HCl acuoso 0,5 N durante 3 h. La disolución se neutralizó con K₂CO₃. Se extrajo el ADHB resultante mediante cloroformo. Después de filtración y de retirar el cloroformo, se secó el producto ADHB (es decir, monómero A) con MgSO₄ y se almacenó sobre tamices moleculares.

Se preparó acrilato de poliuretano semicristalino haciendo reaccionar diisocianato de hexametileno, (DIH), con una mezcla de diol comprendiendo dietilenglicol, Monómero A (el anterior sintetizado) y Monómero B (2-Butil-2-etil-1,3-propanodiol (BEP)). En este ejemplo, la relación molar de diisocianato a dioles es 2,0: 3,0; la relación de monómero A B varió, pero el contenido total en Monómeros A y B en los dioles se mantuvo al 40% en moles. Se llevó a cabo la polimerización en un matraz seco con nitrógeno a 55±1°C durante 10 horas en cloroformo como disolvente.

El acrilato de poliuretano obtenido se formuló después con un fotoiniciador, es decir, Irgacure® 184 (Ciba) (esto es una alfa-hidroxicetona) y se calentaron las muestras por radiación infrarroja por debajo de 100°C, fluyendo e igualándose, y se curaron con radiación UV (la intensidad UV fue aproximadamente 1 J/cm²) durante aproximadamente 20 segundos.

La composición particular usada para recubrir la muestra de cuero mostrada en la Figura 1 se proporciona a continuación. Se proporcionó el poliuretano con una relación molar DIH/DEG/ADHB/BEP = 1,00: 0,895: 0,577: 0,00960. Se llevó a cabo la polimerización en un matraz seco con flujo de nitrógeno a 55±1°C durante 5 horas. Se formuló el poliuretano semicristalino preparado con Irgacure® 184 al 1,5% (p/p). Se aplicó la formulación de recubrimiento a cuero y se calentó y se curó mediante radiación UV a una intensidad de aproximadamente 1 J/cm² durante 20 segundos.

El efecto del contenido en Monómero A sobre el grado de cristalización y el punto de fusión, antes y después de curado UV, se muestra en la Figura 2 y Figura 3, puede observarse que la cristalinidad y el punto de fusión de los poliuretanos preparados aumentan todos con el contenido de Monómero A antes de curado UV. Sin embargo, después de curado UV, el polímero reticulado llega a ser no cristalino durante un intervalo particular de contenido en Monómero A. La T_g del polímero reticulado fue aproximadamente 0°C a -25°C, dependiendo de la fracción en moles de Monómero A.

Ejemplo 2

En este ejemplo las selecciones de monómero para el acrilato de poliuretano son las mismas que las del Ejemplo 1.

Sin embargo, en este Ejemplo, los poliuretanos se prepararon siendo una relación molar de diisocianato a dioles 1,1:1,0. Se llevó a cabo la polimerización en cloroformo como disolvente calentando para hacer hervir a reflujo a 60-61°C durante 10 horas. Se retiró el disolvente a 80°C a presión reducida después de que se completara la polimerización. Se varió el contenido en Monómero A, mientras se mantuvo constante la fracción molar total de monómeros A y B en los dioles a 40%.

Se formuló después el polímero semicristalino, se calentó y se curó como se describe para el Ejemplo 1.

El efecto del contenido en monómero A sobre la cristalinidad y el punto de fusión se muestra en la Figura 4 y Figura 5 respectivamente. Es evidente a partir de las Figuras 4 y 5 que las cristalinidades y los puntos de fusión aumentan y después se estabilizan a medida que aumenta el contenido en monómero A en la mezcla de monómero A y B antes de curado UV. Después de curado UV, las cristalinidades y los puntos de fusión disminuyen a medida que aumenta el contenido de monómero A y cuando el contenido de A está por encima de aproximadamente 50% (o la fracción en moles de A en la cantidad total de dioles es mayor que aproximadamente 20%), el polímero es no cristalino. La T_g del polímero reticulado es aproximadamente 18°C a -20°C, dependiendo de la fracción en moles de Monómero A.

En las figuras que siguen, todas las mediciones de cristalinidad y T_m se determinan por CDB. La T_m se toma como la

temperatura de comienzo del pico de fusión en la curva CDB. Si hay múltiples picos de fusión, entonces el valor de T_m se toma a partir del pico más significativo, si los picos son de tamaño comparable entonces se usa el pico de la temperatura de fusión más alta para T_m . Se midió la cristalinidad considerando todos los picos de fusión en un caso de múltiples picos.

5

REIVINDICACIONES

1. Un oligómero o polímero cristalino o semicristalino, oligómero o polímero que:

i) es un poliuretano o un poliéster,

ii) presenta una temperatura de fusión por debajo de 100°C,

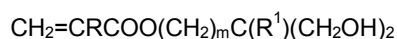
5 iii) puede curarse por curado por radiación y/o curado térmico,

iv) se obtiene por copolimerización de una composición de monómero que comprende Monómero I, II, A y B, en la que la fracción en moles de A en la mezcla de A y B está en el intervalo 20 a 60% y en la que, si el oligómero o polímero es un poliuretano, entonces:

Monómero I: al menos un diisocianato con una cadena principal flexible;

10 Monómero II: al menos un diol con una cadena principal alifática flexible o una cadena principal que contiene uniones éter;

Monómero A: al menos un diol con un grupo acrilato curable por UV de fórmula:

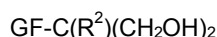


15 en la que

R es -H o -CH₃,

R¹ es H o un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} lineal o ramificado donde n es un número entero entre 1 y 4, m es un número entero entre 1 y 4

20 o alternativamente para un poliuretano de curado térmico, el Monómero A es un diol de la fórmula general:

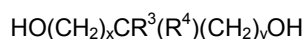


en la que

GF representa un grupo funcional que es grupo ácido carboxílico-, epoxi-, isocianato-, amino-, (met)acrilato- o hidroxilo adecuado para curado térmico con un agente reticulante,

25 R² es un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} lineal o ramificado en el que n es un número entero elegido entre 1 y 4,

Monómero B: un diol de la fórmula general:



en la que

30 x e y son números enteros e independientemente entre sí se eligen entre 1 y 6,

R³ es H un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} lineal o ramificado en el que n es un número entero elegido entre 1 y 4,

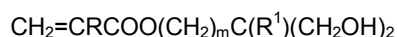
R⁴ es un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} lineal o ramificado donde n es un número entero elegido entre 1 y 9

o si el oligómero o polímero es un poliéster entonces:

35 Monómero I: al menos un ácido dicarboxílico de fórmula HOOC(CH₂)_mCOOH donde m es un número entero elegido entre 0 y 16 o ácido isoftálico o ácido tereftálico o los derivados funcionales de los mismos;

Monómero II: al menos un diol de fórmula HO(CH₂)_nOH donde n es un número entero elegido entre 2 y 16, preferiblemente 3 a 16 cuando el Monómero I es ácido isoftálico o un derivado funcional del mismo tal como la forma de éster o 5 a 16 cuando el Monómero I es ácido tereftálico o su forma de éster o dietilenglicol o un poliéter diol de longitud de cadena corta o 1,4-dihidroximetilciclohexano;

40 Monómero A: al menos un diol con grupo acrilato curable por UV de la fórmula general:



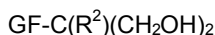
en la que:

R es -H o -CH₃

R¹ es H o un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} lineal o ramificado donde n es un número entero entre 1 y 4, m es un número entero entre 1 y 4

o alternativamente para un poliéster de curado térmico, el Monómero A es un diol de la fórmula general:

5



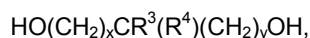
en la que

GF representa un grupo funcional que es grupo ácido carboxílico-, epoxi-, isocianato-, amino-, (met)acrilato- o hidroxilo adecuado para curado térmico con un agente reticulante,

10

R² es un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} lineal o ramificado en el que n es un número entero elegido entre 1 y 4,

Monómero B: un diol de la fórmula general:



en la que

15

x e y son números enteros elegidos independientemente entre 1 y 6,

R³ es H o un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} en el que n es un número entero elegido entre 1-4,

R⁴ es un grupo alquilo -C_nH_{2n+1} en el que n es un número entero elegido entre 1-9

y

20

v) cuando dicho oligómero o polímero se somete a calor funde y fluye a una temperatura entre 60°C y 180°C y cuando dicho oligómero o polímero se somete con posterioridad a curado en estado fundido por radiación y/o energía térmica proporcionará un recubrimiento con una matriz polimérica, matriz polimérica que:

25

a. presenta una flexibilidad de al menos 10%, en la que la flexibilidad se determina como la elongación de tracción a la rotura según la norma ISO 527 usando una velocidad de ensayo de tracción de 100 mm/min y una distancia de tracción máxima de 50 mm,

b. presenta una T_g por debajo de 50°C, en la que la T_g se mide por calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, y

c. es completamente amorfa o la matriz polimérica presenta un grado de cristalinidad de 20% o menor, en la que el grado de cristalinidad (C) se determina según la ecuación

30

$$C = (\Delta H / \Delta H_{100\%}) \cdot 100\%$$

donde

ΔH es el calor de fusión [J/g] medido a partir de calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y

35

ΔH_{100%} es el calor de fusión del correspondiente polímero cristalino al 100% [J/g] proporcionado por la bibliografía.

2. El oligómero o polímero cristalino o semicristalino según la reivindicación 1, en el que la matriz polimérica presenta una T_g de 30°C o menor.

40

3. El oligómero o polímero cristalino o semicristalino según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el porcentaje en moles de los dioles ramificados en el contenido total en dioles, al que contribuyen los Monómeros A y B está en el intervalo de 10 a 90%.

4. El oligómero o polímero cristalino o semicristalino según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el porcentaje en moles de los dioles ramificados en el contenido total en dioles, al que contribuyen los Monómeros A y B está en el intervalo de 30 a 90%.

45

5. Una composición que comprende al menos un oligómero o polímero cristalino o semicristalino según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 y al menos un componente auxiliar habitual para las composiciones de recubrimiento elegidas de la lista que comprende agente de reticulación, fotoiniciador, colorante o agente

fluidificante.

6. La composición según la reivindicación 5, en la que la composición es una composición de recubrimiento en polvo.
7. Un recubrimiento preparado a partir de la composición según la reivindicación 5 o la reivindicación 6.
- 5 8. Un procedimiento para proporcionar un sustrato con un recubrimiento, en el que el procedimiento comprende las siguientes etapas:
 - a. proporcionar una composición según la reivindicación 5 o la reivindicación 6;
 - b. aplicar la composición de recubrimiento sobre la superficie del sustrato
 - 10 c. someter el sustrato recubierto a calor produciendo que la composición de recubrimiento funda y fluya a una temperatura entre 60°C y 180°C seguido por
 - d. curar en el estado fundido por radiación y/o energía térmica.
9. Un sustrato recubierto con la composición según la reivindicación 5 o la reivindicación 6.
10. Un uso del oligómero o polímero cristalino o semicristalino según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en una composición de recubrimiento en polvo.
- 15 11. Un uso de la composición según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, para recubrir sustratos termosensibles o termorresistentes o rígidos o flexibles o sustratos flexibles y termosensibles.
12. El uso de una composición según la reivindicación 11, para recubrir cuero, cuero artificial, tejido, plástico, papel, cartón, madera, materiales compuestos de madera, tablero de partículas, tablero de fibra de densidad alta, media o baja, alambre, caucho o materiales de tipo caucho.



Figura 1: Una muestra de cuero acabada con un recubrimiento en polvo curable por UV basado en resina de acrilato de poliuretano.

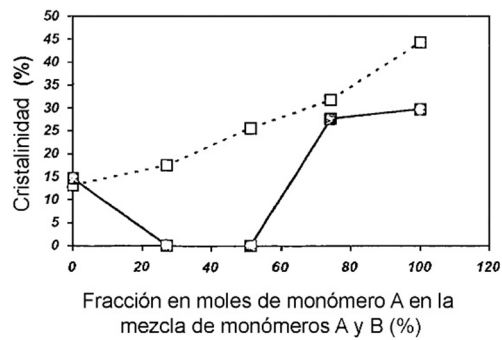


Figura 2: El efecto del contenido de monómero A sobre la cristalinidad de resinas de acrilato de PU (Ejemplo 1), antes (□) y después (■) de curado UV. La fracción en moles total de monómeros A y B en los dioles se mantiene constante a 40%.

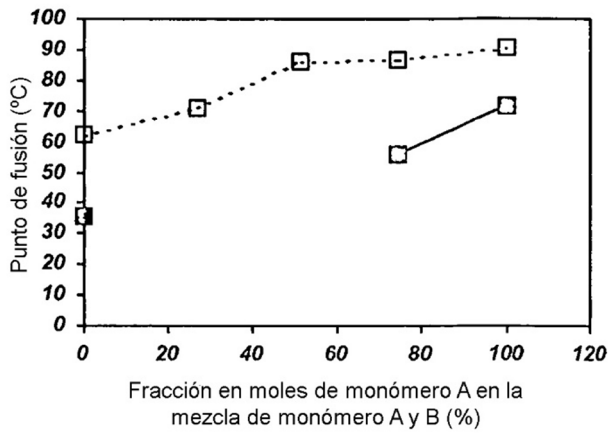


Figura 3: El efecto del contenido de monómero A sobre el punto de fusión de resinas de acrilato de PU (Ejemplo 1), antes (□) y después (■) de curado UV. La fracción en moles total de monómeros A y B en los dioles se mantiene constante a 40%.

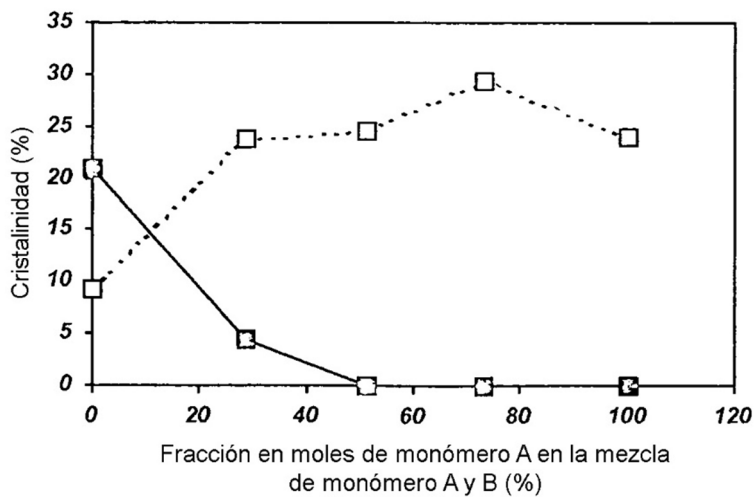


Figura 4: El efecto del contenido de monómero A sobre la cristalinidad de resinas de acrilato de PU (Ejemplo 2), antes (□) y después (■) de curado UV. La fracción en moles total de monómeros A y B en los dioles se mantiene constante a 40%.

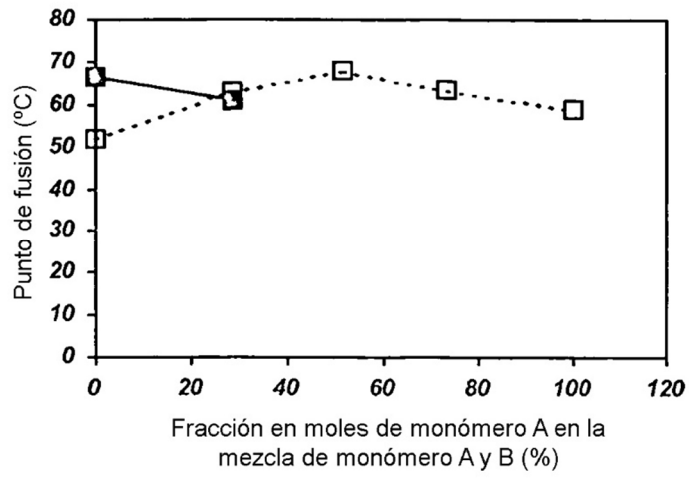


Figura 5: El efecto del contenido de monómero A sobre el punto de fusión de resinas de acrilato de PU (Ejemplo 2), antes (□) y después (■) de curado UV. La fracción en moles total de monómeros A y B en los dioles se mantiene constante a 40%.