

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 991**

51 Int. Cl.:

B05D 3/04	(2006.01)	C08G 18/80	(2006.01)
B05D 1/06	(2006.01)	C08G 18/32	(2006.01)
B29C 35/08	(2006.01)	C09D 5/03	(2006.01)
B29C 41/22	(2006.01)	C09D 175/14	(2006.01)
B29K 75/00	(2006.01)	C08G 18/34	(2006.01)
C09D 167/06	(2006.01)	C08G 18/28	(2006.01)
C08L 75/14	(2006.01)	C08G 18/42	(2006.01)
B29C 37/00	(2006.01)		
C08G 18/67	(2006.01)		
C08G 18/73	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2014 PCT/EP2014/058056**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173861**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2014 E 14718606 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 2989140**

54 Título: **Resinas de uretano funcionalizadas con vinilo para composiciones de revestimiento en polvo**

30 Prioridad:

26.04.2013 EP 13165556

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DRIJFHOUT, JAN PIETER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 634 991 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

Resinas de uretano funcionalizadas con vinilo para composiciones de revestimiento en polvo.

La invención se refiere a una resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) útil como un agente de curado en las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, un procedimiento para fabricar dicha resina de uretano funcionalizada con vinilo, una composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) útil como agente de curado en composiciones de revestimiento en polvo termoendurecible, un procedimiento para fabricar composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo, una composición termoendurecible de revestimiento en polvo (TPCC), un procedimiento para su preparación, una composición termoendurecible de revestimiento en polvo curada, procedimientos para vestir un artículo con dicha composición termoendurecible de revestimiento en polvo y un artículo revestido con dicha composición termoendurecible de revestimiento en polvo así como usos de la resina de uretano funcionalizada con vinilo o de la composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo o de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo o de los artículos que tienen revestida y curada sobre ellos dicha composición termoendurecible de revestimiento en polvo. La invención se refiere también a una composición termoendurecible de revestimiento en polvo útil para artículos de revestimiento de polvo en molde tales como polímeros reforzados, p. ej., artículos de resina de poliéster y a procedimientos de revestimiento de polvo en molde que emplean la composición termoendurecible de revestimiento en polvo y el uso del artículo revestido en molde.

Las composiciones de revestimiento en polvo (comúnmente denominadas "polvos") que son materiales sólidos secos, finamente divididos, que fluyen libremente a temperatura ambiente y a presión atmosférica, han ganado considerable popularidad en los últimos años frente a las composiciones de revestimiento líquidas por una serie de razones. Por una parte, los revestimientos en polvo son materiales respetuosos con el usuario y con el medio ambiente ya que están virtualmente libres de portadores de disolventes orgánicos volátiles nocivos que están normalmente presentes en composiciones de revestimiento líquidas. Por lo tanto, los revestimientos en polvo liberan poco o ningún material volátil al medio ambiente cuando son curados. Esto elimina los problemas de emisión de disolventes asociados con composiciones de revestimiento líquidas tales como la contaminación del aire y los peligros para la salud de los trabajadores empleados en las operaciones de revestimiento. Las composiciones de revestimiento en polvo también están limpias y son fáciles de usar ya que se aplican de manera limpia sobre el sustrato porque están en forma sólida seca. Los polvos se recogen fácilmente en caso de derrame y no requieren productos especiales de limpieza y contención de derrames, como sí necesitan las composiciones de revestimiento líquidas. Así, se mejora la higiene en el trabajo. Además, las composiciones de revestimiento en polvo son esencialmente 100 % reciclables ya que los polvos rociados pueden ser completamente recuperados y recombinados con alimentación de polvo de nueva aportación. A menudo no se hace el reciclado de los revestimientos líquidos durante la aplicación, lo que conduce a un aumento de los residuos y costes de eliminación de residuos peligrosos. Además, las composiciones de revestimiento en polvo están listas para usar, es decir, no se requiere aclaramiento o dilución.

Las composiciones de revestimiento en polvo se aplican típicamente sobre un sustrato mediante un procedimiento de pulverización electrostática; la composición de revestimiento en polvo se dispersa en una corriente de aire y se hace pasar a través de un campo de descarga en corona donde las partículas adquieren una carga electrostática. Las partículas cargadas son atraídas y depositadas sobre el artículo conectado a tierra a revestir. El artículo, habitualmente a temperatura ambiente, se coloca entonces en un horno donde el polvo se funde y forma un revestimiento en polvo. Se ha desarrollado un procedimiento híbrido basado en una combinación de técnicas de aplicación de carga electrostática de alta tensión y de lecho fluidizado (lecho fluidizado electrostático), así como procedimientos de aplicación de pulverización triboeléctrica. Las composiciones de revestimiento en polvo y su procedimiento de aplicación son las composiciones de revestimiento preferidas y el procedimiento para revestir muchos artículos familiares tales como equipos de mantenimiento del césped o de jardinería, muebles de patio y otros metálicos, cuadros eléctricos, accesorios de iluminación, estanterías y tiendas y muchos componentes de automoción. Hoy en día, las composiciones de revestimiento en polvo son ampliamente aceptadas, con miles de instalaciones en las fábricas de fabricantes de equipos originales (OEMS) y tiendas de trabajo de revestimiento a medida.

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

Como se muestra en el artículo "Overview of the powder coatings market worldwide" por G. Maggiore in *Pittura e Vernice Europe* 1/92, pág. 15-22 y por la conferencia de D. Richart "Powder Coating: Current Developments, Future Trends" (Waterborne, High-Solids and Power Coatings Symposium, Febrero 22-24, 1995), continúa todavía la búsqueda de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo que se puedan curar con poca carga térmica del sustrato y que por consiguiente sean adecuadas para su uso sobre sustratos termosensibles tales como, por ejemplo, madera y plástico.

Las resinas de uretano terminadas en vinil-éter son extremadamente reactivas y se sabe que experimentan una polimerización rápida cuando se exponen a radiación. Según el documento US 6291541 B1 (columna 1, líneas

18-55) y el documento US 6028212 (columna 1, líneas 14-54), estos compuestos son particularmente útiles como agentes de curado en aplicaciones que requieren un curado a alta velocidad de una formulación de revestimiento como las composiciones de revestimiento curables por radiación. Una desventaja que conlleva el uso de tales uretanos funcionalizados con vinil-éter es que su disponibilidad comercial es relativamente limitada. En general, las resinas de uretano terminadas en vinil-éter disponibles constituyen materiales líquidos o semisólidos (con Tg extremadamente baja). El documento US 4751273 proporciona ejemplos específicos de tales resinas de uretano terminadas en vinil-éter líquidas y semisólidas. Las resinas de uretano terminadas en vinil-éter se usan típicamente como agentes de curado, aunque extremadamente útiles en revestimientos líquidos curables por radiación, tienen un uso limitado en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo y en revestimientos en polvo. Típicamente debido a su estado líquido o semisólido no pueden usarse más allá de un pequeño porcentaje (< 5 %) en revestimientos en polvo. Mayores cantidades hacen típicamente que el polvo se bloquee o sinterice durante el almacenamiento lo que hace el polvo no pulverizable durante las aplicaciones de revestimiento electrostático. Se han propuesto resinas sólidas de uretano terminadas en vinil-éter que son más conductoras para su uso en revestimientos en polvo curables por radiación. El documento EP 0636669 A proporciona un ejemplo de una resina cristalina de uretano funcionalizada con vinil-éter que permanece sólida a temperatura ambiente (intervalo de fusión de 90-108 °C). Esta resina se prepara a partir de la reacción de 4-hidroxibutilviniléter (HBVE) con monómero de diisocianato de hexametileno (HDI) en una relación molar 1:1 (estequiométrica) de grupos de hidroxilo frente a isocianato. El producto de reacción es una resina cristalina de uretano de cadena corta (HBVE-HDI-HBVE). El documento US 6291541 B1 (columna 1, líneas 50-55) y el documento US 6028212 (columna 1, líneas 48-54), señalan además una seria desventaja con el uso de tal resina cristalina de uretano terminada en vinil-éter en revestimientos en polvo; el uso de dicha resina cristalina de uretano terminada en vinil-éter en revestimientos en polvo hace que la fabricación de los polvos sea extremadamente problemática. Los polvos a base de materiales cristalinos tardan más tiempo en recrystalizar después de la extrusión en estado fundido, lo que hace que la trituración y manipulación posteriores sean muy desordenadas y difíciles. Con el fin de superar el problema antes mencionado y proporcionar composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo que comprenden tal tipo reactivo de agentes de curado como las resinas de uretano funcionalizadas con vinil-éter, cada uno de los US 6291541 B1 y US 6028212 propone el uso de una resina amorfa (no cristalina) de uretano funcionalizada con vinil-éter de una fórmula química específica como se representa en la reivindicación 1 de cada uno de los documentos US 6291541 B1 y US 6028212.

Sería deseable, así, obtener una composición termoendurecible de revestimiento en polvo que comprenda una resina de uretano funcionalizada con vinilo cristalina y muy reactiva, teniendo dicha composición de revestimiento en polvo una procesabilidad mejorada durante y después de la extrusión en estado fundido teniendo, por ejemplo, menos pegajosidad a los rodillos de refrigeración de una extrusora y/o necesitar menos tiempo para recrystalizar permitiendo así una fabricación fácil mientras que preferiblemente al mismo tiempo dicha composición de revestimiento en polvo puede ser triturada, descamada y tamizada. La procesabilidad mejorada durante y después de la extrusión en estado fundido y/o la necesidad de menos tiempo para recrystalizar permitiendo así una fabricación fácil mientras que preferiblemente, al mismo tiempo, dicha composición de revestimiento en polvo puede triturarse, descamarse y tamizarse son útiles como polvos comercialmente viables ya que dichas composiciones pueden ser preparadas en las líneas de producción de pintura en polvo existentes sin grandes inversiones en nuevos equipos ni procedimientos radicalmente diferentes. Además, sería deseable que dicha composición de revestimiento en polvo tuviera una buena estabilidad en almacenamiento y tras curar proporcione revestimientos en polvo que tengan aceptable lisura y buena flexibilidad de manera que dichos revestimientos en polvo puedan soportar tensiones del sustrato sin ser deslaminados y/o agrietados. Una buena flexibilidad es particularmente útil cuando el artículo revestir de polvo tiene una forma tridimensional compleja y/o cuando un revestimiento se utiliza sobre muebles, tales como sillas y armarios de cocina de madera/metal. También serían deseables propiedades de película de revestimiento adicionales tales como resistencia a acetona y/o a café ya que líquidos como la acetona y el café son las típicas manchas de los artículos revestidos. Además, sería deseable que la resistencia al rayado de los revestimientos en polvo no se vea comprometida de manera significativa, preferiblemente no se vea comprometida, incluso más preferiblemente se mejore. Además, también sería deseable que dicha composición de revestimiento en polvo sea curable a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, 80-150 °C, preferiblemente 80-130 °C, siendo así adecuada para revestir artículos termosensibles.

Por lo tanto, un objeto de la invención es tratar algunos o todos los problemas y/o algunas o todas las propiedades deseadas identificadas en el presente documento.

Por lo tanto, en general y de conformidad con la invención se proporciona una resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) en donde

- la VFUR es cristalina; y
- la VFUR tiene una R_{VFUR} de al menos 1,04 y de 1,80 como máximo,

mientras que la R_{VFUR} se define como la siguiente relación descrita en la Fórmula I:

$$R_{VFUR} = \frac{\text{[área del pico del desplazamiento químico del protón de uretano (...-NH-...)] de los enlaces de uretano (...-NH-C(=O)-O-...) en VFUR}}{\text{[área del pico del desplazamiento químico del protón de metino (...-CH=...)] de los grupos vinilo (...-CH=CH_2) en VFUR}}$$

(Fórmula I)

y R_{VFUR} se mide mediante espectroscopía de RMN de 1H según el procedimiento denominado "RMN de 1H procedimiento R_{VFUR} " descrito en los Ejemplos.

Preferiblemente, la resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) de la invención se prepara a partir de

- al menos un compuesto A que comprende grupos isocianato; y
- al menos un compuesto B que comprende grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET) y compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES) y compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES); y
- al menos un compuesto orgánico C que comprende grupos hidroxilo.

Preferiblemente, el compuesto B se selecciona del grupo que consiste en un compuesto que comprende grupos vinil-éter (VET) y un compuesto que comprende grupos vinil-éster (VES). Preferiblemente, el compuesto B es un compuesto que comprende grupos vinil-éter (VET). Preferiblemente, el compuesto B es un alcohol vinil-éter.

Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una R_{VFUR} de al menos 1,06 y de 1,80 como máximo.

Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una R_{VFUR} de al menos 1,10 y de 1,80 como máximo.

Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una R_{VFUR} de al menos 1,10 y de 1,71 como máximo.

Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una R_{VFUR} de al menos 1,15 y de 1,80 como máximo.

Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una R_{VFUR} de al menos 1,15 y de 1,71 como máximo.

Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una R_{VFUR} de al menos 1,18 y de 1,45 como máximo.

Preferiblemente, la VFUR de la invención es sólida a 23 °C y a presión atmosférica.

En otro aspecto de la invención se proporciona un procedimiento para fabricar una VFUR de la invención, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de hacer reaccionar un compuesto A, comprendiendo dicho compuesto A grupos isocianato, con un compuesto B y un compuesto orgánico C, comprendiendo dicho compuesto B grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET), compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES), compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES), dicho compuesto orgánico C comprende grupos hidroxilo, para proporcionar la VFUR o, comprendiendo alternativamente dicho procedimiento las etapas de:

- hacer reaccionar el compuesto A con el compuesto orgánico C para formar un aducto del compuesto A con el compuesto orgánico C, terminado en isocianato, y
- hacer reaccionar el aducto de compuesto A con compuesto orgánico C, terminado en isocianato, con el compuesto B para proporcionar dicha resina.

En otro aspecto de la invención se proporciona una composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) que comprende al menos una primera resina de uretano funcionalizada con vinilo (FVFUR) y una segunda resina de uretano funcionalizada con vinilo (SVFUR),

en donde

- al menos una de entre la FVFUR o la SVFUR es cristalina; y
- la VFURC es cristalina; y
- la VFURC tiene una relación R_{VFURC} de al menos 1,04 y 1,80 como máximo,

mientras que la R_{VFURC} se define como la siguiente relación descrita en la Fórmula II:

$$R_{VFURC} = \frac{\text{[área del pico del desplazamiento químico del protón del uretano (...-NH-...) de los enlaces de uretano (...-NH-C(=O)-O-...)] en VFURC}}{\text{[área del pico del desplazamiento químico del protón de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH_2) en VFURC]}}$$

(Fórmula II)

y R_{VFURC} se mide mediante espectroscopía de RMN de 1H según el procedimiento denominado "RMN de 1H procedimiento R_{VFURC} " descrito en los Ejemplos.

Preferiblemente, en la composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) de la invención, al menos una de entre la FVFUR o la SVFUR se prepara a partir de:

- al menos un compuesto A que comprende grupos isocianato; y
- al menos un compuesto B que tiene grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET) y compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES) y compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES); y
- al menos un compuesto orgánico C que comprende grupos hidroxilo.

Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una R_{VFURC} de al menos 1,06 y de 1,80 como máximo.

Preferiblemente, la VFURC de la invención tiene una R_{VFURC} de al menos 1,10 y de 1,80 como máximo.

Preferiblemente, la VFURC de la invención tiene una R_{VFURC} de al menos 1,10 y de 1,71 como máximo.

Preferiblemente, la VFURC de la invención tiene una R_{VFURC} de al menos 1,15 y de 1,80 como máximo.

Preferiblemente, la VFURC de la invención tiene una R_{VFURC} de al menos 1,15 y de 1,71 como máximo.

Preferiblemente, la VFURC de la invención tiene una R_{VFURC} de al menos 1,18 y de 1,45 como máximo.

5 Preferiblemente, la VFURC de la invención es sólida a 23 °C y a presión atmosférica.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para fabricar una composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) de la invención, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- proporcionar una FVFUR;
- proporcionar una SVFUR;
- 10 - mezclar conjuntamente la FVFUR y la SVFUR para obtener dicha composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC).

En otro aspecto de la invención se proporciona un procedimiento para fabricar una resina FVFUR o SVFUR como se define en el presente documento, que comprende la etapa de hacer reaccionar el compuesto A, comprendiendo dicho compuesto A grupos isocianato, con un compuesto B y un compuesto orgánico C, comprendiendo dicho compuesto B grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET), compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES), compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES), dicho compuesto orgánico C comprende grupos hidroxilo para proporcionar dichas FVFUR o SVFUR, o comprendiendo alternativamente dicho procedimiento las etapas:

- hacer reaccionar el compuesto A con el compuesto orgánico C para formar un aducto del compuesto A con el compuesto orgánico C, terminado en isocianato, y
- 20 - hacer reaccionar el aducto del compuesto A con el compuesto orgánico C, terminado en isocianato, con el compuesto B para proporcionar dichas FVFUR o SVFUR.

En otro aspecto de la invención se proporciona una composición termoendurecible de revestimiento en polvo que comprende la resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) de la invención y/o la composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) de la invención y una resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas (UR).

25

Preferiblemente, en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención las insaturaciones etilénicas son insaturaciones etilénicas diácidas.

Preferiblemente, en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención, las insaturaciones etilénicas diácidas son insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.

30

Preferiblemente, en las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención, la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas se selecciona del grupo que consiste en resinas de poliéster, resinas acrílicas, poliuretanos, resinas epoxi, poliamidas, poliésteramidas, policarbonatos, poliureas y combinaciones de las mismas.

Preferiblemente, en las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas es una resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.

35

Preferiblemente, la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención comprende además un iniciador de radicales y opcionalmente: a) un acelerante y/o b) un co-acelerante y/o c) un inhibidor.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para fabricar una composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención que comprende las etapas de:

- a. mezclar los componentes de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo para obtener una premezcla;
- b. calentar la premezcla, preferiblemente en una extrusora, para obtener un producto extruido;
- 45 c. enfriar el producto extruido para obtener un producto extruido solidificado; y
- d. triturar el producto extruido solidificado en partículas más pequeñas para obtener la composición termoendurecible de revestimiento en polvo.

En otro aspecto de la invención, se proporciona una composición termoendurecible de revestimiento en polvo curada de la invención; preferiblemente, la composición termoendurecible de revestimiento en polvo curada de la invención, es un revestimiento de polvo.

50

En otro aspecto de la invención, se proporciona un artículo que tiene revestida y curada sobre el mismo una composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención. Preferiblemente, dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en artículos termosensibles y artículos no termosensibles. Preferiblemente, dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en madera, tablero de fibra de baja densidad, tablero de fibra de

densidad media, tablero de fibra de alta densidad, plástico, material compuesto termoplástico, material compuesto termoendurecido, materiales compuestos reforzados con fibras, materiales sándwich, metal y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para fabricar un artículo revestido que comprende las etapas de:

- aplicar una composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención a un artículo dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en artículos que comprenden componentes termosensibles y artículos que comprenden componentes no termosensibles y artículos que comprenden una combinación de componentes termosensibles y no termosensibles;
- calentar y/o irradiar la composición termoendurecible de revestimiento en polvo durante un tiempo suficiente y a una temperatura adecuada para curar la composición termoendurecible de revestimiento en polvo hasta obtener el artículo revestido.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para fabricar un artículo revestido que comprende las etapas de:

- aplicar una composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención a la pared interior de un molde;
- introducir posteriormente un compuesto de relleno en el molde para que dicho compuesto de relleno forme un artículo, dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en artículos que comprenden componentes termosensibles y artículos que comprenden componentes no termosensibles y artículos que comprenden una combinación de componentes termosensibles y no termosensibles;
- calentar y/o irradiar la composición termoendurecible de revestimiento en polvo y, opcionalmente, también el compuesto de relleno para obtener el artículo revestido.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un uso de:

- una resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) de la invención; o
- una composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) de la invención; o
- una composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención; o
- un artículo que tiene revestida y curada sobre él una composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención;

en revestimientos en polvo, revestimientos de polvo en molde, impresión en 3D, aplicaciones de automoción, aplicaciones marinas, aplicaciones aeroespaciales, aplicaciones médicas, aplicaciones en defensa, aplicaciones deportivas/recreativas, aplicaciones arquitectónicas, aplicaciones en embotellado, aplicaciones domésticas, aplicaciones de maquinaria, aplicaciones en latas, aplicaciones en bobinas, aplicaciones de energía, aplicaciones textiles y aplicaciones eléctricas.

La resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) y/o la composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) y/o las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo (TPCC) de la invención se caracterizan cada una por al menos los siguientes importantes factores:

- a. la VFUR y la VFURC son cada una cristalinas; y
- b. la R_{VFUR} y la R_{VFURC} , como estas relaciones son definidas y medidas en el presente documento, están cada una dentro de un cierto intervalo (de 1,04 a 1,80) como se explica en detalle en el presente documento.

La resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) y/o la composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) de la invención cuando se usan en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo proporcionan composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo inventivas que tienen procesabilidad mejorada durante y después de la extrusión en estado fundido, necesitando menos tiempo para recristalizar permitiendo así una fabricación fácil mientras que, preferiblemente, al mismo tiempo dicha composición de revestimiento en polvo puede ser triturada y tamizada. Además, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención tienen una buena estabilidad en almacenamiento y después de curar proporcionan revestimientos en polvo que tienen una aceptable lisura y buena flexibilidad. Además, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención pueden proporcionar después de curar con calor y/o radiación revestimientos en polvo que tienen buena resistencia al café y/o buena resistencia al rayado y/o buena resistencia a la acetona. Además, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención pueden curarse también a temperaturas relativamente bajas de, por ejemplo, 80-150 °C, preferiblemente 80-130 °C, siendo así adecuadas para revestir artículos termosensibles.

Definiciones

Por "procesabilidad mejorada" se entiende, en el presente documento, que las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo pigmentadas en blanco son transportadas con facilidad a través de los rodillos refrigerantes de una extrusora y tienen una pegajosidad reducida o ninguna en absoluto a dichos rodillos refrigerantes inspeccionado visualmente durante la extrusión en estado fundido y pueden triturarse, descamarse y tamizarse en un tiempo considerablemente menor después de la extrusión, y tienen una D (como se define y mide en el presente documento) de 35 °C como máximo ($D \leq 35$ °C), preferiblemente una D de al menos 0 °C y de 35 °C como máximo (0 °C $\leq D \leq 35$ °C). La reducida pegajosidad y la capacidad de triturarse, descamarse y tamizarse de una

- composición termoendurecible de revestimiento en polvo pigmentada en blanco, en un tiempo considerablemente menor tras la extrusión, debe compararse con las propiedades correspondientes de una composición termoendurecible de revestimiento en polvo pigmentada en blanco que comprende el mismo tipo de un pigmento blanco, una resina insaturada que tiene insaturaciones etilénicas (como se define en el presente documento que incluye una cualquiera de sus realizaciones preferidas) y Uracross® P3307 (suministrado actualmente por DSM) como único agente de curado, cada uno de los cuales en cantidades iguales a las de una composición termoendurecible de revestimiento en polvo pigmentada en blanco según la invención con la que se va a comparar. La procesabilidad mejorada permite una fabricación fácil/más fácil de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo.
- 5
- 10 Por "D" de una composición termoendurecible de revestimiento en polvo (TPCC) se entiende en el presente documento:
- $$D = (T_g \text{ de UR}) - (T_g \text{ de una mezcla de UR bien con i) VFUR o con ii) VFURC o con iii) VFUR y VFURC),$$
- dependiendo de la presencia de VFUR y/o VFURC en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo. Por ejemplo, en el caso de que la TPCC comprenda sólo una UR y una VFUR, entonces $D = (T_g \text{ de UR}) - (T_g \text{ de una mezcla de UR con VFUR})$. En el caso de que el TPCC comprenda dos o más UR, entonces D es como sigue:
- 15
- $$D = (T_g \text{ de mezcla de UR}) - (T_g \text{ de mezcla de UR bien con i) VFUR o con ii) VFURC o con iii) VFUR y VFURC)$$
- dependiendo de la presencia de VFUR y/o VFURC en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo. En todos los casos, D se mide según el procedimiento descrito en los Ejemplos (véase Ejemplos, Procedimiento D).
- 20 Por "buena estabilidad en almacenamiento" se entiende, en el presente documento, que la estabilidad física en almacenamiento en polvo (PPS) de una composición termoendurecible de revestimiento en polvo pigmentada en blanco (como se define y mide en los Ejemplos) es al menos 5. En el contexto de la invención, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo que tienen PPS de al menos 5 se consideran estables en almacenamiento.
- 25 Por "lisura aceptable" se entiende, en el presente documento, que los revestimientos de polvo blanco obtenidos tras el curado de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo pigmentadas en blanco tienen una lisura de al menos 1 (como se define y mide en los Ejemplos).
- 30 Por "buena flexibilidad" se entiende, en el presente documento, que la resistencia al impacto directo (como ésta se define y se mide en los Ejemplos) de los revestimientos de polvo blanco obtenidos tras el curado de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo pigmentadas en blanco es al menos 2 pulgadas • libras (= 23 mm • kg).
- 35 Por "buena resistencia a la acetona" se entiende, en el presente documento, que la resistencia a la acetona (como se define y mide en los Ejemplos) de revestimientos de polvo blanco obtenidos tras el curado de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo pigmentadas en blanco es al menos 3.
- Por "buena resistencia al café" se entiende, en el presente documento, que la resistencia al café (como ésta se define y se mide en los Ejemplos) de revestimientos de polvo blanco obtenidos tras el curado de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo pigmentadas en blanco es al menos 3.
- 40 Por "buena resistencia al rayado" se entiende, en el presente documento, que la resistencia al rayado (como ésta se define y se mide en los Ejemplos) de revestimientos de polvo blanco medidos sobre compuestos de moldeo de hoja revestida de polvo (SMC), obteniéndose dichos revestimientos de polvo tras el curado de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo pigmentadas en blanco a través de procedimientos de revestimiento de polvo en molde (véase Ejemplos/b. Preparación de InvPC14-15 a través de un procedimiento de revestimiento de polvo en molde) es al menos 1 N, preferiblemente es al menos 2 N, más preferiblemente es al menos 3 N, incluso más preferiblemente es al menos 4 N y/o no se ve significativamente afectada, preferiblemente no se ve afectada, incluso más preferiblemente se ve mejorada cuando se compara con una composición comparativa correspondiente.
- 45 Por "curado" o "cura" se entiende, en el presente documento, el procedimiento de llegar a "endurecerse" que es formar una red reticulada irreversiblemente (la denominada "forma curada"), un material que ya no puede fluir, fundirse o disolverse. En el presente documento, los términos "curado", "cura" y "reticulación" se usan indistintamente. Preferiblemente, el curado de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo termocurable de la invención tiene lugar usando calor y, en ese caso, el curado se puede denominar "termocurado". Para mayor claridad, el término termocurado no incluye el curado inducido por radiación ultravioleta (UV) o por haz
- 50 de electrones. Opcionalmente, se puede usar una combinación de calor y presión para curar las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo termocurables de la invención. En el contexto de la invención, el término "termocurado" no excluye la aplicación de presión junto con el calor para curar las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo termocurables de la invención.
- 55 Por "curado a temperaturas relativamente bajas" se entiende, en el presente documento, que la composición de revestimiento en polvo es adecuada para curar a bajas temperaturas, tal como de 80 a 150 °C, preferiblemente de

80 a 140 °C, más preferiblemente de 80 a 130 °C, incluso más preferiblemente de 90 a 130 °C, más preferiblemente de 100 a 130 °C; y preferiblemente durante un período de tiempo de 60 min como máximo, más preferiblemente durante 45 min como máximo, incluso más preferiblemente durante 30 min como máximo, más preferiblemente durante 20 min como máximo, en particular durante 10 min como máximo, más en particular durante 5 min como máximo.

Por "temperatura ambiente" se entiende, en el presente documento, una temperatura de 23 °C.

Por un "compuesto orgánico C que comprende grupos hidroxilo" o para simplificar "compuesto orgánico C" se entiende, en el presente documento, un monómero, oligómero o polímero orgánico que comprende grupos hidroxilo; por ejemplo, dicho compuesto orgánico C puede ser un monoalcohol, un poliol, p. ej., di-alcohol (diol), tri-alcohol (triol) o poli-alcohol que es un alcohol que tiene más de tres grupos hidroxilo por molécula, un oligómero con funcionalidad hidroxilo, un polímero con funcionalidad hidroxilo, p. ej., una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo. Preferiblemente, el compuesto orgánico C se selecciona del grupo que consiste en monoalcohol, poliol, oligómero con funcionalidad hidroxilo, polímero con funcionalidad hidroxilo, más preferiblemente el compuesto orgánico C se selecciona del grupo que consiste en dioles, trioles, polialcoholes, oligómero con funcionalidad hidroxilo, polímero con funcionalidad hidroxilo, incluso más preferiblemente el compuesto orgánico C se selecciona del grupo que consiste en dioles, trioles, polialcoholes, lo más preferiblemente el compuesto orgánico C es un diol.

En el presente documento se entiende que "resina" tiene el mismo significado que tiene para un experto en química de polímeros termoendurecibles, es decir, un monómero, oligómero o polímero orgánico de bajo peso molecular que tiene restos reactivos tales como, por ejemplo, insaturaciones etilénicas, dicha resina es capaz de reticular; dichos restos reactivos a través de una reacción química preferiblemente inducida por medio de calor y/o radiación, conectan finalmente las cadenas de polímero entre sí a través de la formación de enlaces covalentes permanentes (reticulados), resultando la resina curada. La expresión "bajo peso molecular" significa peso molecular medio numérico (M_n) teórico comprendido entre unos pocos centenares de Da, p. ej., 200 Da, y unos pocos miles de Da, p. ej., 20.000 Da. Preferiblemente, una resina tiene un M_n de al menos 200, más preferiblemente de al menos 205, incluso más preferiblemente de al menos 210, lo más preferiblemente de al menos 215, en particular de al menos 220, más en particular de al menos 250, lo más en particular de al menos 300, por ejemplo de al menos 310, por ejemplo de al menos 315, por ejemplo de al menos 350, por ejemplo de al menos 400, por ejemplo de al menos 450, por ejemplo de al menos 500, por ejemplo de al menos 600, por ejemplo de al menos 700, por ejemplo de al menos 800. Preferiblemente, una resina tiene un M_n de 20.000 como máximo, más preferiblemente de 10.000 como máximo, incluso más preferiblemente de 9.000 como máximo, lo más preferiblemente de 8.000 como máximo, en particular de 7.000 como máximo, más en particular de 6.000 como máximo, lo más en particular de 5.000 como máximo, por ejemplo de 4.000 como máximo, por ejemplo de 3.500 como máximo, por ejemplo de 3.000 como máximo, por ejemplo de 2.500 como máximo, por ejemplo de 2.200 Da como máximo. Una resina se clasifica con funcionalidad ácido en caso de que su índice de hidroxilo (OHV) sea inferior a su índice de acidez (AV). Una resina se clasifica con funcionalidad hidroxilo 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 (AV en mg de KOH/g de resina) se mide titulométricamente según ISO 2114-2000, mientras que el índice de hidroxilo de una resina (OHV en mg KOH/g de resina) se mide utilizando la norma ISO 4629-1978. El índice de acidez de una resina de poliéster es una medida de la cantidad de grupos ácidos en la resina de poliéster mientras que el índice de hidroxilo de una resina de poliéster es una medida de la cantidad de grupos hidroxilo en la resina de poliéster.

Por "resina de uretano" se entiende, en el presente documento, una resina que comprende restos de uretano ...-NH-(C=O)-O-...

Por "composición" se entiende, en el presente documento, la combinación y/o mezcla de sustancias y/o componentes químicos distintos para formar un todo.

Por "resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR)" se entiende, en el presente documento, una resina de uretano que comprende grupos vinilo ...-CH=CH₂.

La expresión "grupos vinilo" se utiliza, en el presente documento, indistintamente con la expresión "insaturaciones vinílicas".

El término "vinilo" se utiliza, en el presente documento, indistintamente con el término "etenilo".

Por "resina de uretano funcionalizada con vinil-éter (VEFUR)" se entiende, en el presente documento, una resina de uretano que comprende grupos vinil-éter como los descritos en el presente documento.

Por "resina de uretano funcionalizada con vinil-éster (VESFUR)" se entiende, en el presente documento, una resina de uretano que comprende grupos vinil-éster como los descritos en el presente documento.

Por "resina de uretano funcionalizada con vinil-(éter-éster) (VEESFUR) se entiende, en el presente documento, una resina de uretano que comprende grupos vinil-éter y vinil-éster como los descritos en el presente documento.

VEFUR, VESFUR y VEESFUR así como sus realizaciones preferidas son cada una resina de uretano funcionalizada

con vinilo. En el presente documento, se describen grupos vinil-éter y vinil-éster.

Por "composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC)" se entiende, en el presente documento, una composición que sustancialmente comprende, preferiblemente consiste en resinas de uretano funcionalizadas con vinilo.

- 5 Por " R_{VFUR} " se entiende, en el presente documento, la siguiente relación tal como se describe en la Fórmula I:

$$R_{VFUR} = [\text{área del pico del desplazamiento químico del protón de uretano (...-NH-...)} \text{ de los enlaces de uretano (...-NH-C(=O)-O-...)} \text{ en VFUR}] / [\text{área del pico del desplazamiento químico del protón de metino (...-CH=...)} \text{ de los grupos vinilo (...-CH=CH}_2\text{)} \text{ en VFUR}]$$

(Fórmula I)

- 10 y se mide a través de espectroscopía de RMN de ^1H según el procedimiento titulado, para simplificar, "RMN de ^1H procedimiento R_{VFUR} " que se presenta en el presente documento. Según la Fórmula I, R_{VFUR} no tiene unidades. La R_{VFUR} está asociada con la relación del número total de enlaces de uretano (...-NH-C(=O)-O-...) presentes en la VFUR frente al número total de grupos vinilo (...-CH=CH₂) presentes en la VFUR.

- 15 Por " R_{VFURC} " se entiende, en el presente documento, la siguiente relación tal como se describe en la Fórmula II:

$$R_{VFURC} = [\text{área del pico del desplazamiento químico del protón de uretano (...-NH-...)} \text{ de los enlaces de uretano (...-NH-C(=O)-O-...)} \text{ en VFURC}] / [\text{área del pico del desplazamiento químico del protón de metino (...-CH=...)} \text{ de los grupos vinilo (...-CH=CH}_2\text{)} \text{ en VFURC}]$$

(Fórmula II)

- 20 y se mide a través de la espectroscopía de RMN de ^1H según el procedimiento denominado, para simplificar, "RMN de ^1H procedimiento R_{VFURC} " que se presenta en el presente documento. Según la Fórmula II, R_{VFURC} no tiene unidades. La R_{VFURC} está asociada a la relación del número total de enlaces de uretano (...-NH-C(=O)-O-...) presentes en la VFURC frente al número total de grupos vinilo (...-CH=CH₂) presentes en la VFURC.

- 25 Por "polvo" se entiende, en el presente documento, una sustancia sólida sustancialmente seca, a temperatura ambiente y a presión atmosférica, reducida a un estado de finas partículas sueltas, en donde las partículas individuales tienen, preferiblemente, un tamaño de las partículas de 200 como máximo, más preferiblemente de 180 como máximo, incluso más preferiblemente 160 como máximo, lo más preferiblemente de 150 como máximo, en particular de 140 como máximo, más en particular de 130 como máximo, lo más en particular de 120 como máximo, por ejemplo de 110 como máximo, por ejemplo de 100 como máximo, por ejemplo de 90 μm como máximo a 23 °C y a presión atmosférica; las partículas individuales tienen preferiblemente un tamaño de las partículas mínimo de al menos 10, más preferiblemente de al menos 15, incluso más preferiblemente de al menos 20, lo más preferiblemente de al menos 25, en particular de al menos 30, más en particular de al menos 35, lo más en particular de al menos 40, por ejemplo de al menos 45, por ejemplo de al menos 50, por ejemplo de al menos 60, por ejemplo de al menos 70 μm a 23 °C y a presión atmosférica. Una partícula se define como un objeto pequeño que: a) tiene dimensiones lineales medias como se describe después en este documento y b) se comporta como una unidad entera en términos de su transporte y propiedades. La distribución del tamaño de las partículas (PSD) de un polvo es una lista de valores o una función matemática que define las cantidades relativas de partículas presentes, clasificadas según el tamaño. Las expresiones "tamaño de las partículas" y "distribución del tamaño de las partículas" se usarán indistintamente en el contexto de la invención cuando se usen en relación con un polvo. El procedimiento utilizado para medir el tamaño de las partículas de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención es el análisis por tamices. Según ello, el polvo se separa en tamices de diferentes tamaños. Así, la PSD se define en función de intervalos de tamaños diferenciados: p. ej., "el % de polvo de la muestra tiene un tamaño de las partículas en el intervalo de 75 micrómetros a 90 micrómetros", cuando se utilizan tamices de estos tamaños. Preferiblemente, el 90 % de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención tienen un tamaño de las partículas en el intervalo de 20 a 200 micrómetros. La PSD se puede determinar, por ejemplo, mediante el siguiente procedimiento: se pone una cierta cantidad de composición termoendurecible de revestimiento en polvo, por ejemplo 100 g, en un aparato de tamizado Fritsch Analysette Spartan equipado con un tamiz de 200 micrómetros. La muestra se tamiza durante 15 minutos a una amplitud de 2,5 mm. La fracción de la muestra que quedó en el tamiz se pesó después del tamizado. La fracción de la muestra que pasó a través del tamiz (fracción tamizada) se recogió y se colocó en un tamiz de 160 micrómetros y se tamizó como se ha mencionado anteriormente en el presente documento. Una vez que se realizan las mismas mediciones (pesadas) como se ha mencionado anteriormente en el presente documento, se repitió el mismo procedimiento utilizando secuencialmente un tamiz de 140, 125, 112, 100, 90, 75, 50 y 20 micrómetros; la última fracción tamizada con un tamaño menor de 20 micrómetros también se pesó. Sumando las diversas fracciones de peso, debe resultar la cantidad inicial de muestra, en este ejemplo 100 g. Las diversas fracciones de peso representan la PSD como una lista de valores que representan las cantidades relativas de partículas presentes, clasificadas según los tamices utilizados.

- 5 Por "sustancialmente seco" se entiende, en el presente documento, que el componente no contiene agua o humedad deliberadamente añadida, pero el componente puede contener humedad absorbida de la atmósfera en una cantidad de hasta 30, preferiblemente hasta 20, más preferiblemente hasta 10, incluso más preferiblemente hasta 5, lo más preferiblemente hasta 3, en particular hasta 2, más en particular hasta 1 % p/p basado en el peso total del componente.
- 10 Por "composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo" se entiende, en el presente documento, una mezcla de componentes en forma de polvo y cuyas composiciones tienen la capacidad de formar una red reticulada irreversible (la denominada "forma curada") tras el curado, preferiblemente por curado por calor y/o radiación, más preferiblemente mediante curado por calor.
- 15 Por "composición termoendurecible de revestimiento en polvo termocurable" se entiende, en el presente documento, una composición termoendurecible de revestimiento en polvo, dicha composición tiene la capacidad de curar tras calentamiento. Para mayor claridad, la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es termocurable.
- 20 Por "composición termoendurecible de revestimiento en polvo curable por radiación" se entiende, en el presente documento, una composición termoendurecible de revestimiento en polvo, dicha composición tiene la capacidad de curar tras radiación, es decir, radiación UV y/o IR y/o por haz de electrones. Para mayor claridad, la composición de la invención es curable por radiación.
- 25 Por "composición termoendurecible de revestimiento en polvo curable por calor y/o por radiación" se entiende, en el presente documento, una composición termoendurecible de revestimiento en polvo, dicha composición tiene la capacidad de curar por calor y/o radiación, es decir, radiación UV y/o IR y/o por haz de electrones. Para mayor claridad, la composición de la invención es curable por calor y/o radiación.
- Los términos amorfa y cristalina utilizados para caracterizar una resina o una composición de resina son términos informales utilizados en la técnica para indicar el carácter predominante de la resina o composición de la resina pertinente con respecto a su grado de cristalinidad pero estos términos se definen de una forma más precisa en el presente documento por los valores de entalpía de fusión (ΔH_m). El término "cristalina" indica tanto cristalina como semicristalina.
- 30 Por "amorfa" se entiende, en el presente documento, que una resina, por ejemplo, una resina o composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo, por ejemplo una composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo, tiene una entalpía de fusión (ΔH_m) inferior a 35 J/g. Preferiblemente, la resina o composición de resina amorfa no tiene temperatura de fusión (T_m).
- Por "cristalina" se entiende, en el presente documento, que una resina, por ejemplo, una resina o composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo, por ejemplo una composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo, tiene una entalpía de fusión (ΔH_m) de al menos 35, más preferiblemente de al menos 38, incluso más preferiblemente de al menos 40, lo más preferiblemente de al menos 50, en particular de al menos 60 J/g.
- 35 Por " T_g " se entiende, en el presente documento, la temperatura de transición vítrea. La T_g se mide usando DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) como se describe en el presente documento.
- 40 Por " T_c " se entiende, en el presente documento, la temperatura de cristalización; en el caso de que una resina o composición de resina o un compuesto tenga múltiples picos de cristalización, entonces la temperatura máxima del pico de cristalización con la mayor entalpía de cristalización (ΔH_c) se menciona, en el presente documento, como T_c . La T_c se mide utilizando DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) como se describe en el presente documento.
- Por " T_m " se entiende, en el presente documento, la temperatura de fusión; en el caso de que una resina o composición de resina o un compuesto tenga múltiples picos de fusión, entonces la temperatura máxima del pico de fusión con la mayor entalpía de fusión se menciona, en el presente documento, como T_m . La T_m se mide usando DSC como se describe en el presente documento.
- 45 Por " ΔH_m " se entiende, en el presente documento, la entalpía de fusión. La (ΔH_m) se mide usando DSC como se describe en el presente documento. En el caso de que una resina o composición de resina o un compuesto tenga más de un pico de fusión entonces los valores de entalpía de fusión (ΔH_m) mencionados en el presente documento, se refieren al total de la entalpía de fusión (ΔH_m) obtenido dicho total sumando los valores ΔH_m de cada uno de los picos de fusión.
- 50 Por " ΔH_c " se entiende, en el presente documento, la entalpía de cristalización. La (ΔH_c) se mide utilizando DSC como se describe en el presente documento. En el caso de que una resina o composición de resina o un compuesto tenga más de un pico de cristalización entonces los valores de la entalpía de cristalización (ΔH_c) mencionados en el presente documento, se refieren al total de la entalpía de cristalización (ΔH_c) obtenido dicho total sumando los valores de ΔH_c de cada uno de los picos de cristalización.
- 55 Las mediciones de la temperatura de transición vítrea (T_g) (temperatura del punto de inflexión), temperatura de

fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c), entalpía de fusión (ΔH_m) y entalpía de cristalización (ΔH_c) se realizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un Mettler Toledo, TA DSC821, en atmósfera de N_2 como se describe en el presente documento.

5 Por "revestimiento en polvo" se entiende, en el presente documento, la forma parcial o totalmente curada de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo curable por calor y/o radiación de la invención.

Por "artículo" se entiende, en el presente documento, un objeto individual o producto o elemento de una clase diseñada para servir a un propósito o realizar una función especial y puede estar sola. Un sustrato es un ejemplo de un artículo.

10 Por "di-ácido", como se usa en el presente documento, se entiende un ácido o anhídrido dicarboxílico o diéster u otros derivados de un ácido dicarboxílico como, por ejemplo, sales de ácido dicarboxílico; preferiblemente "di-ácido" es un ácido o anhídrido dicarboxílico, más preferiblemente "di-ácido" es un ácido dicarboxílico.

Por "insaturación etilénica", como se usa en el presente documento, se entiende insaturación de doble enlace carbono-carbono reactivo configurada *cis*- o *trans*- y no incluye insaturación aromática, triple enlace carbono-carbono ni insaturación carbono-heteroátomo.

15 El término "insaturaciones etilénicas diácidas", como se utiliza en el presente documento, significa insaturaciones etilénicas obtenibles de cualquier isómero de un diácido insaturado y/o derivados del mismo, tales como, por ejemplo, insaturaciones etilénicas obtenibles de un diácido elegido del grupo de ácido 2-butenodioico, ácido 2-metil-2-butenodioico, ácido itacónico y mezclas de los mismos. Los derivados de cualquier isómero de diácidos insaturados incluyen ésteres, anhídridos y sales ácidas. El ácido fumárico y el ácido maleico son isómeros del ácido 2-butenodioico, mientras que el ácido citracónico y el ácido mesacónico son isómeros del ácido 2-metil-2-butenodioico. Por ejemplo, se pueden obtener "insaturaciones etilénicas diácidas" de los ácidos fumárico, maleico, itacónico, citracónico y/o mesacónico, derivados de los mismos y/o mezclas de los mismos. La insaturación basada en ácido fumárico es un término informal utilizado, en el presente documento, para indicar la insaturación derivada del ácido fumárico, sus isómeros, p. ej., ácido maleico y/o derivados del mismo.

25 Por "insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico", como se usa en el presente documento, se entienden insaturaciones etilénicas di-ácidas obtenibles de cualquier isómero de ácido 2-butenodioico y/o derivados del mismo. El ácido fumárico y el ácido maleico son isómeros del 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. Los derivados de cualquier isómero de ácido 2-butenodioico incluyen ésteres, anhídridos y sales ácidas.

30 Por "resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas" o igualmente mencionada, en el presente documento, como "UR", se entiende, en el presente documento, una resina insaturada que tiene insaturaciones etilénicas. Por ejemplo, una resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico, una resina de poliéster acrilada son cada una de ellas una resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas.

35 Por "resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas diácidas" se entiende, en el presente documento, una resina insaturada que tiene insaturaciones etilénicas diácidas; dicha resina es una subclase de una resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas. Por ejemplo, una resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas diácidas es una resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas diácidas.

40 Por "resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico" se entiende, en el presente documento, una resina insaturada que tiene insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico; dicha resina es una subclase de una resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas diácidas y, por ello, una subclase adicional de una resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas. Por ejemplo, una resina de poliéster insaturada que tiene insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico es una resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico.

45 Por "resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas" o igualmente "resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas" se entiende, en el presente documento, una resina poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas.

50 Por "resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas diácidas" o igualmente "resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas diácidas" se entiende, en el presente documento, una resina poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas diácidas; dicha resina de poliéster es una subclase de una resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas

55 Por "resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico" o igualmente "resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico" se entiende, en el presente documento, una resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico. La "resina de poliéster insaturado que tiene insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico" puede prepararse, por ejemplo, a partir de cualquier isómero de ácido 2-butenodioico y/o derivados del mismo. El

- ácido fumárico y el ácido maleico son isómeros del 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. Los derivados de cualquier isómero de ácido 2-butenodioico incluyen ésteres, anhídridos y sales ácidas. El ácido maleico y el anhídrido del ácido maleico se isomerizan parcialmente a ácido fumárico cuando se usan en la síntesis de una resina de poliéster que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.
- Por "iniciador de radicales" se entiende, en el presente documento, cualquier compuesto orgánico o inorgánico que, tras el calentamiento y/o la radiación sea capaz de generar radicales libres e iniciar la reticulación de radicales en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención.
- Algunos restos, especies, grupos, unidades repetidas, compuestos, oligómeros, polímeros, materiales, mezclas, composiciones y/o formulaciones que comprenden y/o se usan en parte o la totalidad de la invención tal como se describe, en el presente documento, pueden existir como una o más formas diferentes como cualquiera de las de la siguiente lista no exhaustiva: estereoisómeros (como los 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 utiliza todas las formas que son eficaces como se define en el presente documento.
- Por " M_n " se entiende, en el presente documento, el peso molecular promedio numérico teórico y se calcula como se muestra en los Ejemplos a menos que se indique lo contrario. En el caso de que M_n se refiera al VFUR, entonces el " M_n " se calcula como se muestra en los Ejemplos pertinentes. En el caso de que M_n se refiera a la UR, entonces el " M_n " se calcula como se muestra en los Ejemplos pertinentes. En el caso de que M_n se refiera a un monómero entonces " M_n " corresponde a valores de peso molecular calculados sobre la base de la fórmula molecular de dicho monómero, ya que tal cálculo es conocido por un experto en la técnica.
- Por "WPU" se entiende, en el presente documento, el peso por insaturación etilénica medido, a menos que se indique otra cosa; el WPU se mide usando espectroscopía de RMN de ^1H como se describe en los Ejemplos [véase Ejemplos, Procedimiento de RMN de ^1H para la medición del WPU (RMN de ^1H procedimiento WPU)].
- Por "WPU teórico" se entiende, en el presente documento, el WPU calculado que se calculará dividiendo el peso (g) de una resina producida entre el número de moles (mol) de insaturaciones etilénicas en dicha muestra de resina. El peso (g) de una resina producida es el peso total (g) de los monómeros individuales añadidos durante la síntesis de dicha resina (Tabla 1, 2 y 3) restando el peso (g) del agua que se forma durante la síntesis de dicha resina (Tabla 1, 2 y 3).
- Por viscosidad (η) se entiende, en el presente documento, la viscosidad en estado fundido (en Pa·s) a 160 °C. Las mediciones de viscosidad se llevaron a cabo a 160 °C, en un viscosímetro Brookfield CAP 2000+H. La velocidad de cizallamiento aplicada fue 70 s^{-1} y se utilizó un husillo de 19,05 mm (husillo de cono CAP-S-05 (19,05 mm, 1,8°).
- Por "ppc" se entiende, en el presente documento, partes de un ingrediente en la composición de la invención por cada cien partes de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo y/o VFURC y resinas insaturadas.
- Por "lámpara de IR(N)" se indica, en el presente documento, tanto una lámpara de IR cercano como una lámpara de IR.
- Por el término "inferior a" se entiende, en el presente documento, que el valor límite máximo pertinente no está incluido en el intervalo.
- Por el término "superior a" se entiende, en el presente documento, que el valor límite mínimo pertinente no está incluido en el intervalo.
- Para todos los límites superior e inferior de cualquier parámetro dado en el presente documento, el valor límite se incluye en cada intervalo para cada parámetro. Todas las combinaciones de valores mínimos y máximos de los parámetros descritos, en el presente documento, se pueden usar para definir los intervalos de parámetros para diversas realizaciones y preferencias de la invención.
- En el contexto de la invención, a menos que se indique lo contrario, la divulgación de valores alternativos para el límite superior o inferior del intervalo permitido de un parámetro, acoplado con una indicación de que uno de dichos valores es mucho más preferido que el otro, debe interpretarse como una declaración implícita de que cada valor intermedio de dicho parámetro, situado entre las más preferidas y las menos preferidas de dichas alternativas, es en sí mismo preferido a dicho valor menos preferido y también a cada valor situado entre dicho valor menos preferido y dicho valor intermedio.
- El término "que comprende", como se usa en el presente documento, significa que la lista que sigue inmediatamente no es exhaustiva y puede incluir o no otros cualesquiera productos adecuados adicionales, por ejemplo una o más características, componentes, ingredientes y/o sustituyentes adicionales según se necesite. "Comprendiendo sustancialmente" tal como se usa, en el presente documento, significa que un componente o lista de componentes está presente en un material dado en una cantidad mayor o igual a aproximadamente 90 % p/p, preferiblemente mayor o igual que 95 % p/p, más preferiblemente mayor o igual que 98 % p/p, incluso más preferiblemente mayor o

igual que 99 % p/p de la cantidad total del material dado. La expresión "consistente en", tal como se utiliza en el presente documento, significa que la lista que sigue es exhaustiva y no incluye elementos adicionales.

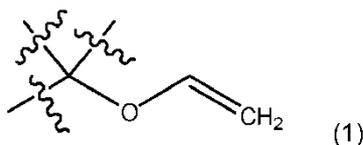
Se entenderá que la suma total de cualquiera de las cantidades expresadas en el presente documento como porcentajes no puede (teniendo en cuenta los errores de redondeo) exceder el 100 %. Por ejemplo, la suma de todos los componentes que comprenden la composición de la invención (o parte o partes de la misma) puede, cuando se expresa como un porcentaje en peso (u otro) de la composición (o parte o partes iguales de la misma) totalizar 100 % incluyendo errores de redondeo. Sin embargo, cuando una lista de componentes no sea exhaustiva, la suma del porcentaje para cada uno de tales componentes puede ser menor que 100 % para tener en cuenta un cierto porcentaje de cantidad adicional o cantidades adicionales de cualquier componente adicional o componentes adicionales que puedan no ser descritos explícitamente en el presente documento.

A menos que el contexto indique claramente lo contrario, como se usa en el presente documento, las formas plurales de los términos de la presente invención (por ejemplo composición, componente, resina y polímero) deben interpretarse que incluyen la forma singular y viceversa.

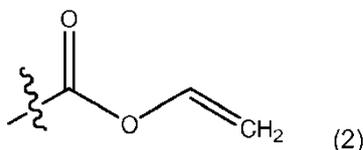
Resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) de la invención y procedimiento para fabricar VFUR.

Esta invención proporciona resinas de uretano funcionalizadas con vinilo cristalinas (VFUR) que tienen una R_{VFUR} de al menos 1,04 y de 1,80 como máximo; dichas resinas son particularmente útiles como agentes de curado en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo y revestimientos en polvo; dichas resinas son resinas

de uretano funcionalizadas con cualquiera de los grupos vinil-éter (véase la estructura química 1;  indica los puntos de unión del grupo vinil-éter)



o vinil-éster (véase la estructura química 2;  indica los puntos de unión del grupo vinil-éster)



o una combinación de grupos de vinil-éter y vinil-éster; dichas resinas son cristalinas y preferiblemente sólidas a temperatura ambiente y a presión atmosférica para permitir que sean particularmente útiles como agentes de curado en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo y revestimientos en polvo.

Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una R_{VFUR} de al menos 1,05, lo más preferiblemente de al menos 1,06, en particular de al menos 1,07, más en particular de al menos 1,08, lo más en particular de al menos 1,10, por ejemplo de al menos 1,12, por ejemplo de al menos 1,15, por ejemplo de al menos 1,17, por ejemplo de al menos 1,18, por ejemplo de al menos 1,20. Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una R_{VFUR} de 1,79 como máximo, más preferiblemente de 1,78 como máximo, más preferiblemente de 1,77 como máximo, en particular de 1,75 como máximo, más en particular de 1,73 como máximo, lo más en particular de 1,71 como máximo, por ejemplo de 1,70 como máximo, por ejemplo de 1,65 como máximo, por ejemplo de 1,60 como máximo, por ejemplo de 1,55 como máximo, por ejemplo de 1,50 como máximo, por ejemplo de 1,48 como máximo, por ejemplo de 1,45 como máximo, por ejemplo de 1,40 como máximo.

La resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) de la invención que tiene una R_{VFUR} de al menos 1,10, cuando se usa en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, proporciona composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo inventivas que al curar proporcionan revestimientos en polvo que también pueden tener buena resistencia a la acetona combinada o no combinada con una cualquiera de las otras propiedades mencionadas en el presente documento. Preferiblemente, la resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) de la invención, que tiene una R_{VFUR} de al menos 1,10, cuando se usa en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo proporcionan composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo inventivas que al curar proporcionan revestimientos en polvo que también tienen buena resistencia a la acetona combinada con una cualquiera de las otras propiedades mencionadas en el presente documento.

La resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) de la invención tiene una entalpía de fusión (ΔH_m) de al

menos 35, más preferiblemente de al menos 38, incluso más preferiblemente de al menos 40, lo más preferiblemente de al menos 50, en particular de al menos 60 J/g. La resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) de la invención tiene preferiblemente una entalpía de fusión (ΔH_m) de 400 como máximo, más preferiblemente de 300 como máximo, incluso más preferiblemente de 260 como máximo, lo más preferiblemente de 240 como máximo, en particular de 220 como máximo, más en particular de 210 como máximo, lo más en particular de 200 como máximo, por ejemplo de 180 como máximo, por ejemplo de 160 como máximo, por ejemplo de 140 como máximo, por ejemplo de 130 J/g como máximo.

La VFUR de la invención se prepara preferiblemente a partir de

- al menos un compuesto A que comprende grupos isocianato; y
- al menos un compuesto B que comprende grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET) y compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES) y compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES); y preferiblemente los grupos hidroxilo del compuesto B pueden reaccionar con los grupos isocianato del compuesto A; y
- al menos un compuesto orgánico C que comprende grupos hidroxilo.

En el caso de que la VFUR de la invención sea una resina de uretano funcionalizada con vinil-éter (VEFUR), entonces se prepara preferiblemente a partir de:

- al menos un compuesto A que comprende grupos isocianato; y
- al menos un compuesto B que comprende grupos hidroxilo y grupos vinil-éter (VET); y preferiblemente los grupos hidroxilo del compuesto B pueden reaccionar con los grupos isocianato del compuesto A; y
- al menos un compuesto orgánico C que comprende grupos hidroxilo.

En el caso de que la VFUR de la invención sea una resina de uretano funcionalizada con vinil-éster (VESFUR), entonces se prepara preferiblemente a partir de:

- al menos un compuesto A que comprende grupos isocianato; y
- al menos un compuesto B que comprende grupos hidroxilo y grupos vinil-éster (VES); y preferiblemente los grupos hidroxilo del compuesto B pueden reaccionar con los grupos isocianato del compuesto A; y
- al menos un compuesto orgánico C que comprende grupos hidroxilo.

En el caso de que la VFUR de la invención sea una resina de uretano funcionalizada con vinil-(éter/éster) (VEESFUR), entonces se prepara preferiblemente a partir de

- al menos un compuesto A que comprende grupos isocianato; y
- al menos un compuesto B que comprende grupos hidroxilo, grupos vinil-éter (VET) y grupos vinil-éster (VES); y preferiblemente los grupos hidroxilo del compuesto B pueden reaccionar con los grupos isocianato del compuesto A; y
- al menos un compuesto orgánico C que comprende grupos hidroxilo.

Preferiblemente, la VFUR se selecciona del grupo que consiste en resinas de uretano funcionalizadas con vinil-éter, resinas de uretano funcionalizadas con vinil-éster, resinas de uretano funcionalizadas con vinil-(éter/éster). Más preferiblemente, la VFUR se selecciona del grupo que consiste en resinas de uretano funcionalizadas con vinil-éter y resinas de uretano funcionalizadas con vinil-éster. Lo más preferiblemente, la VFUR es una resina de uretano funcionalizada con vinil-éter.

Los grupos vinil-éter y/o vinil-éster pueden ser colgantes y/o terminales en la VFUR. Preferiblemente, los grupos vinil-éter y/o vinil-éster son terminales en la VFUR; en este caso y dependiendo de la existencia de grupos VET y/o VES en la VFUR, la VFUR se menciona, en el presente documento, como una resina de uretano terminada en vinil-éter (VFUR comprende grupos VET terminales y no comprende grupos VES), o resina de uretano terminada en vinil-éster (VFUR comprende grupos VES terminales y no comprende grupos VET) o resina de uretano terminada en vinil-(éter/éster) (VFUR comprende grupos VET y VES terminales).

Preferiblemente, la VFUR se selecciona del grupo que consiste en resinas de uretano terminadas en vinil-éter, resinas de uretano terminadas con vinil-éster, resinas de uretano terminadas en vinil-(éter/éster). Más preferiblemente, la VFUR se selecciona del grupo que consiste en resinas de uretano terminadas en vinil-éter y resinas de uretano terminadas en vinil-éster. Más preferiblemente, la VFUR es una resina de uretano terminada en vinil-éter.

Preferiblemente, la resina de uretano funcionalizada con vinilo es no volátil a las temperaturas y presiones utilizadas al procesar, aplicar y almacenar la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención. Más preferiblemente, la resina de uretano funcionalizada con vinilo es preferiblemente sólida a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una T_g de al menos -200, más preferiblemente de al menos -180, incluso más preferiblemente de al menos -150, lo más preferiblemente de al menos -125, en particular de al menos -100, más en particular de al menos -80, incluso más en particular de al menos -70, lo más en particular de al menos -50, por ejemplo de al menos -40, por ejemplo de al menos -35 °C. Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una T_g de 100 como máximo, más preferiblemente de 90 como máximo, incluso más preferiblemente de 80 como

- máximo, más preferiblemente de 60 como máximo, en particular de 50 como máximo, más en particular de 40 como máximo, lo más en particular de 30 como máximo, por ejemplo, de 20 como máximo, por ejemplo de 10 como máximo, por ejemplo de 0 como máximo, por ejemplo de -10 como máximo, por ejemplo de -20 como máximo, por ejemplo de -30 °C como máximo. Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una T_g de al menos -80 °C y de -20 °C como máximo.
- 5
- Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una temperatura de fusión (T_m) de al menos 30, más preferiblemente de al menos 40 °C. Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una T_m de 200 como máximo, más preferiblemente de 180 como máximo, incluso más preferiblemente de 160 como máximo, lo más preferiblemente de 140 como máximo, en particular de 120 °C como máximo.
- 10
- Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una temperatura de cristalización (T_c) de al menos 30, más preferiblemente de al menos 40 °C. Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene una T_m de 200 como máximo, más preferiblemente de 180 como máximo, incluso más preferiblemente de 160 como máximo, lo más preferiblemente de 140 como máximo, en particular de 120 °C como máximo.
- 15
- Preferiblemente, la T_c de la VFUR de la invención es inferior a su T_m . Preferiblemente, la T_c de la VFUR de la invención es 55 como máximo, más preferiblemente 40 como máximo, incluso más preferiblemente 25 °C como máximo, inferior a su T_m .
- 20
- Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene un M_n de al menos 100, más preferiblemente de al menos 150, incluso más preferiblemente de al menos 200, lo más preferiblemente de al menos 205, en particular de al menos 220, más en particular de al menos 250, lo más en particular de al menos 300, por ejemplo de al menos 350, por ejemplo de al menos 400, por ejemplo de al menos 500 Da. Preferiblemente, la VFUR de la invención tiene un M_n de 20.000 como máximo, más preferiblemente de 10.000 como máximo, incluso más preferiblemente de 9.000 como máximo, lo más preferiblemente de 8.000 como máximo, en particular de 7.000 como máximo, más en particular de 6.000 como máximo, lo más en particular de 5.000 como máximo, por ejemplo de 4.000 como máximo, por ejemplo de 3.500 como máximo, por ejemplo de 3.000 como máximo, por ejemplo de 2.500 como máximo, por ejemplo de 2.200 Da como máximo.
- 25
- Preferiblemente, el WPU teórico de la VFUR es al menos 100, más preferiblemente al menos 120, incluso más preferiblemente al menos 140, lo más preferiblemente al menos 145, en particular al menos 150, más en particular al menos 155, lo más en particular al menos 157, por ejemplo al menos 170, por ejemplo al menos 190, por ejemplo al menos 200 g/mol. Preferiblemente, el WPU teórico de la VFUR es 2.000 como máximo, más preferiblemente 1.500 como máximo, incluso más preferiblemente 1.200 como máximo, lo más preferiblemente 1.000 como máximo, en particular 900 como máximo, más en particular 800 como máximo, lo más en particular 700 como máximo, por ejemplo 600 como máximo, por ejemplo 500 como máximo, por ejemplo 400 como máximo, por ejemplo 350 como máximo, por ejemplo 300 g/mol como máximo.
- 30
- Preferiblemente, el WPU de la VFUR es al menos 100, más preferiblemente al menos 120, incluso más preferiblemente al menos 140, lo más preferiblemente al menos 145, en particular al menos 150, más en particular al menos 155, lo más en particular al menos 157, por ejemplo al menos 170, por ejemplo al menos 190, por ejemplo al menos 200 g/mol. Preferiblemente, el WPU de la VFUR es 2.000 como máximo, más preferiblemente 1.500 como máximo, incluso más preferiblemente 1.200 como máximo, más preferiblemente 1.000 como máximo, en particular 900 como máximo, más en particular 800 como máximo, lo más en particular 700 como máximo, por ejemplo 600 como máximo, por ejemplo 500 como máximo, por ejemplo 400 como máximo, por ejemplo 350 como máximo, por ejemplo 300 g/mol como máximo.
- 35
- 40
- Preferiblemente, la viscosidad de la VFUR es al menos 0,0001, más preferiblemente al menos 0,001, incluso más preferiblemente al menos 0,005, lo más preferiblemente al menos 0,008, en particular al menos 0,009, más en particular al menos 0,01 Pa·s. Preferiblemente, la viscosidad de la VFUR de la invención es 30 como máximo, más preferiblemente 25 como máximo, incluso más preferiblemente 20 como máximo, lo más preferiblemente 15 como máximo, en particular 10 como máximo, más en particular 8 como máximo, lo más en particular 6 como máximo, por ejemplo 5 como máximo, por ejemplo 4 como máximo, por ejemplo 3 como máximo, por ejemplo 2 Pa·s como máximo. Preferiblemente, la viscosidad de la VFUR de la invención varía de 0,1 a 30 Pa·s. Lo más preferiblemente, la viscosidad de la VFUR de la invención varía de 0,01 a 2 Pa·s.
- 45
- 50
- En términos generales, la deseada resina de uretano funcionalizada con vinilo de esta invención se puede preparar mediante:
- 55
- i) hacer reaccionar un compuesto A que comprende grupos isocianato, por ejemplo un monómero diisocianato o un poliisocianato con un compuesto B que comprende grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET) y compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES) y compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES) y con al menos un compuesto orgánico C que comprende grupos hidroxilo (procedimiento 1) o por
 - ii) hacer reaccionar un compuesto A que comprende grupos isocianato, por ejemplo un monómero diisocianato o un poliisocianato con al menos un compuesto orgánico C que comprende grupos hidroxilo, p. ej., un monoalcohol o un poliol, para formar un aducto del compuesto A con dicho compuesto orgánico C, mencionado, en el presente

documento, como "aducto", en donde las condiciones de reacción serán elegidas de manera que formen un aducto terminado en isocianato hasta la exclusión virtual de materiales poliméricos terminados en hidroxilo que pueden ser obtenidos, por ejemplo, mediante el uso de un exceso molar del compuesto A (etapa 1); posteriormente, el aducto se hace reaccionar con un compuesto B que comprende grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET), compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES) y compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES) (etapa 2) (procedimiento 2).

Para cada uno de los procedimientos 1 y 2 mencionados anteriormente, las cantidades relativas de compuestos A, B y C se eligen de manera que la suma de los equivalentes de grupos hidroxilo (-OH) de los compuestos B y C sea igual a grupos isocianato (-NCO) equivalentes de compuesto A y las cantidades relativas de compuesto A, B y C se eligen de manera que la VFUR obtenida tiene un valor R en el intervalo según la invención.

Preferiblemente, la deseada resina de uretano funcionalizada con vinilo de esta invención se prepara según i) (procedimiento 1).

El compuesto A puede ser monómero, oligómero o polímero. Preferiblemente, el compuesto A es un monómero u oligómero, más preferiblemente el compuesto A es un monómero. Preferiblemente, el compuesto A es un compuesto orgánico, p. ej., monómero, oligómero o polímero orgánico. Preferiblemente, el compuesto A tiene un M_n de al menos 50, más preferiblemente de al menos 100, incluso más preferiblemente de al menos 110, lo más preferiblemente de al menos 120, en particular de al menos 130, más en particular de al menos 140, lo más en particular de al menos 145, por ejemplo de al menos 150, por ejemplo de al menos 160, por ejemplo de al menos 165 Da. Preferiblemente, el compuesto A tiene un M_n de 20.000 como máximo, más preferiblemente de 15.000 como máximo, incluso más preferiblemente de 10.000 como máximo, lo más preferiblemente de 8.000 como máximo, en particular de 6.000 como máximo, más en particular de 5.000 como máximo, lo más en particular de 4.000 como máximo, por ejemplo, de 3.000 como máximo, por ejemplo de 2.500 como máximo, por ejemplo de 2.000 como máximo, por ejemplo de 1.800 como máximo, por ejemplo de 1.500 como máximo, por ejemplo de 1.200 como máximo, por ejemplo de 1.000 como máximo, por ejemplo de 800 como máximo, por ejemplo de 700 como máximo, por ejemplo de 600 como máximo, por ejemplo de 500 como máximo, por ejemplo de 450 como máximo, por ejemplo de 400 como máximo, por ejemplo de 350 como máximo, por ejemplo de 300 como máximo, por ejemplo de 250 como máximo, por ejemplo de 225 Da como máximo.

Los compuestos A de ejemplo, según la invención, incluyen pero no se limitan a diisocianatos monómeros o polímeros, por ejemplo, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno (TDI, es una mezcla de tolueno 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno), diisocianato de 4,4'-difenil-metano, diisocianato de 2,4'-difenil-metano, diisocianato de 2,2'-difenil-metano, diisocianato de 1,6'-hexametileno (HDI), 5-isocianato-1-(isocianatometilo)-1,3,3-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona), diisocianato de m-tetrametilxileno, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 1,5-diisocianato de naftaleno o 1,4-diisocianatobenceno; poliisocianatos monómeros o polímeros, por ejemplo triisocianatos, por ejemplo trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato, polímeros funcionalizados derivados de diisocianatos tales como isocianuratos y uretidionas, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el compuesto A es un diisocianato, más preferiblemente el compuesto A se selecciona del grupo constituido por 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de 1,6'-hexametileno, diisocianato de isoforona, lo más preferiblemente el compuesto A es diisocianato de 1,6'-hexametileno.

El compuesto B comprende grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET) y compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES) y compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES). El compuesto B puede ser monómero, oligómero o polímero. Preferiblemente, el compuesto B es un monómero u oligómero, más preferiblemente el compuesto B es un monómero. Preferiblemente, el compuesto B es un compuesto orgánico, p. ej., monómero, oligómero o polímero orgánico. Preferiblemente, el compuesto B tiene un M_n de al menos 50, más preferiblemente de al menos 60, incluso más preferiblemente de al menos 65, lo más preferiblemente de al menos 70, en particular de al menos 75, más en particular de al menos 80, lo más en particular de al menos 85, por ejemplo de al menos 90, por ejemplo de al menos 95, por ejemplo de al menos 100 Da. Preferiblemente, el compuesto B tiene un M_n de 20.000 como máximo, más preferiblemente de 15.000 como máximo, incluso más preferiblemente de 10.000 como máximo, lo más preferiblemente de 8.000 como máximo, en particular de 6.000 como máximo, más en particular de 5.000 como máximo, lo más en particular de 4.000 como máximo, por ejemplo, de 3.000 como máximo, por ejemplo, de 2.500 como máximo, por ejemplo de 2.000 como máximo, por ejemplo de 1.800 como máximo, por ejemplo, de 1.400 como máximo, por ejemplo de 1.000 como máximo, por ejemplo de 800 como máximo, por ejemplo de 600 como máximo, por ejemplo de 500 como máximo, por ejemplo de 400 como máximo, por ejemplo de 300 como máximo, por ejemplo de 250 como máximo, por ejemplo de 200 como máximo, por ejemplo de 180 como máximo, por ejemplo de 160 como máximo, por ejemplo de 140 como máximo, por ejemplo de 120 Da como máximo.

Ejemplos de vinil-éteres incluyen pero no se limitan a vinil-éteres funcionalizados con mono(alcohol), por ejemplo 6-hidroxihexil-vinil-éter, 4-hidroxibutil-vinil-éter, 2-hidroxietil-vinil-éter, hidroxibutil-vinil-éter, hidroxietil-vinil-éter, dietilenglicol-monovinil-éter o 4-(hidroximetil)-ciclohexil-metil-vinil-éter (1,4-ciclohexanodimetanol-vinil-éter); resinas de poliéster con vinil-éter que se pueden preparar mediante transesterificación de resinas de poliéster con funcionalidad hidroxilo con vinil-éteres con funcionalidad hidroxilo.

- Los hidroxil-vinil-éteres que pueden ser empleados para preparar la VFUR deseada incluyen los preparados por cualquiera de los procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica. Los hidroxil-vinil-éteres se preparan habitualmente por reacción de acetileno con polioles, por ejemplo dioles, trioles, a temperaturas elevadas en presencia de un catalizador básico. Ejemplos de hidroxil-vinil-éteres que están comercialmente disponibles y son útiles en el presente documento incluyen hidroxibutil-vinil-éteres e hidroxietil-vinil-éteres. Se entiende que se pueden usar otros hidroxil-vinil-éteres, por ejemplo, los que tienen la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH-O-R-OH}$, donde R se selecciona del grupo de radicales alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, cicloalquilo y óxido de alquilo, aunque se prefiere n-butilo.
- Alternativamente, los hidroxil-vinil-ésteres se preparan habitualmente por reacción de ácido acrílico con un monómero epóxido, por ejemplo fenil-glicidil-éter, alil-glicidil-éter, ter-butil-glicidil-éter, isopropil-glicidil-éter, óxido de estireno, óxido de para-nitroestireno, bencil-glicidil-éter, bisfenol A diglicidil-éter.
- Se entiende que se pueden usar hidroxil-vinil-ésteres, por ejemplo, los que tienen la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CH-O-(C=O)-R-OH}$, donde R se selecciona del grupo que consiste en radicales alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, cicloalquilo y óxido de alquilo; más preferiblemente R es n-butilo.
- Ejemplos de vinil-ésteres incluyen pero no se limitan a hidroxil-vinil-ésteres y a los preparados por cualquiera de los procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica. Los hidroxil-vinil-ésteres se preparan habitualmente por reacción de acetaldehído con cloruros de ácido en presencia de aminas terciarias; en la técnica se conocen los procedimientos para la preparación de hidroxil-vinil-ésteres.
- Preferiblemente, el compuesto B es un hidroxil-vinil-éter, más preferiblemente el compuesto B se selecciona del grupo que consiste en 6-hidroxihexil-vinil-éter, 4-hidroxibutil-vinil-éter, 2-hidroxietil-vinil-éter, hidroxibutil-vinil-éter, hidroxietil-vinil-éter, dietilenglicol-monovinil-éter o 4-(hidroximetil)-ciclohexil-metil-vinil-éter (1,4-ciclohexanodimetanol-vinil-éter); incluso más preferiblemente el compuesto B es un hidroxibutil-vinil-éter (HBVE); lo más preferiblemente el compuesto B es 4-hidroxibutil-vinil-éter (4-HBVE).
- Preferiblemente, el compuesto orgánico C es un mono-alcohol, poliol, p. ej., di-alcohol (diol), tri-alcohol (triol) o poli-alcohol que es un alcohol que tiene más de tres grupos hidroxilo por molécula, un oligómero con funcionalidad hidroxilo, un polímero con funcionalidad hidroxilo, p. ej., una resina de poliéster con funcionalidad hidroxilo. Preferiblemente, el compuesto orgánico C se selecciona del grupo que consiste en monoalcohol, poliol, oligómero con funcionalidad hidroxilo, polímero con funcionalidad hidroxilo; más preferiblemente, el compuesto orgánico C se selecciona del grupo que consiste en dioles, trioles, polialcoholes, oligómero con funcionalidad hidroxilo, polímero con funcionalidad hidroxilo; incluso más preferiblemente el compuesto orgánico C se selecciona del grupo que consiste en dioles, trioles, polialcoholes; lo más preferiblemente, el compuesto orgánico C es un diol. Preferiblemente, el compuesto C es un monómero u oligómero, más preferiblemente el compuesto B es un monómero. Preferiblemente, el compuesto B tiene un M_n de al menos 50, más preferiblemente de al menos 60, incluso más preferiblemente de al menos 65, lo más preferiblemente de al menos 70, en particular de al menos 75, más en particular de al menos 80, lo más en particular de al menos 85, por ejemplo de al menos 90, por ejemplo de al menos 95, por ejemplo de al menos 100 Da. Preferiblemente, el compuesto C tiene un M_n de 20.000 como máximo, más preferiblemente de 15.000 como máximo, incluso más preferiblemente de 10.000 como máximo, lo más preferiblemente de 8.000 como máximo, en particular de 6.000 como máximo, más en particular de 5.000 como máximo, lo más en particular de 4.000 como máximo, por ejemplo de 3.000 como máximo, por ejemplo de 2.500 como máximo, por ejemplo de 2.000 como máximo, por ejemplo de 1.800 como máximo, por ejemplo de 1.400 como máximo, por ejemplo de 1.000 como máximo, por ejemplo de 800 como máximo, por ejemplo de 600 como máximo, por ejemplo de 500 como máximo, por ejemplo de 400 como máximo, por ejemplo de 300 como máximo, por ejemplo de 250 como máximo, por ejemplo de 200 como máximo, por ejemplo de 180 como máximo, por ejemplo de 160 como máximo, por ejemplo de 150 como máximo, por ejemplo de 120 Da como máximo.
- Los monoalcoholes y polioles que pueden utilizarse en i) (procedimiento 1) y/o ii) (procedimiento 2) incluyen los seleccionados de mono-alcoholes y polioles que cristalizan o que no cristalizan, aunque los mono-alcoholes y polioles que cristalizan son particularmente preferidos. Los ejemplos de polioles según la invención incluyen pero no se limitan a etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,3-butiletal-propanodiol, neopentilglicol (2,2'-dimetil-1,3-propanodiol), 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol (BEPD), 2-metil-1,3-propanodiol (diol MP), 1,2-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,3-isobutanodiol, 1,2-isobutanodiol, 2,3-butanodiol, 2-butenodiol (1,4), 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclopentanodiol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,4-ciclopentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-dimetoxi-ciclohexano, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-metilen-bis(ciclohexanol), 4,4'-isopropilideno-bis(ciclohexanol), (bisfenol A hidrogenado) 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 1,3-bis(hidroxietil)ciclohexano, 1,3-bis(hidroxiopropil)ciclohexano, 1,3-bis(hidroxiisopropil)ciclohexano, dodecanodiol, xilenglicol, 4,4'-isopropilideno-difenol (bisfenol A), trimetilolpropano, trietilolpropano, pentaeritritol, aductos de bisfenol A/óxido de propileno, aductos de hidroquinona/óxido de propileno y aductos de hidroquinona/óxido de etileno. Preferiblemente, el 1,6-hexanodiol se emplea en i) (procedimiento 1).
- Ejemplos de oligómeros con funcionalidad hidroxilo incluyen pero no se limitan al aceite de ricino que es un triglicérido con aproximadamente 90 % de ácido ricinoleico.

Ejemplos de polímeros con funcionalidad hidroxilo incluyen pero no se limitan a Uralac® P 1411, Uralac® P 1420, Uralac® P 1430, Uralac® P 1535, Uralac® P 1580, Uralac® P 1590, Uralac® P 1620, Uralac® P 1680, Uralac® P 2115, Uralac® P 4125, Uralac® P 5504 y Uralac® P 6504, los polímeros con funcionalidad hidroxilo de los ejemplos CompVFUR 6, CompVFUR 7 y el de InvVFUR12 utilizados para preparar los correspondientes VFUR en los Ejemplos y además polímeros preparados mediante esterificación de polioles y poliácidos que preferiblemente cristalizan. Preferiblemente, los polímeros con funcionalidad hidroxilo son resinas de poliéster con funcionalidad hidroxilo; todos los ejemplos mencionados en este párrafo son resinas de poliéster con funcionalidad hidroxilo.

Las condiciones de reacción que se pueden emplear en i) (procedimiento 1) incluyen temperaturas que no exceden 120 °C. Hay que tener cuidado también en controlar la exoterma de la reacción. La reacción también se lleva a cabo normalmente en una atmósfera libre de humedad, tal como en una atmósfera de nitrógeno. Se prefiere que la reacción se lleve a cabo en presencia de un catalizador tal como un catalizador de organoestaño, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño. En la reacción, se emplea una cantidad estequiométrica equivalente de los reactivos. De este modo, los reactivos (Compuesto A, B y C) están presentes en una relación molar 1:1 de grupos isocianato frente a hidroxilo para asegurar una polimerización completa.

Las condiciones de reacción que se pueden emplear en ii) (procedimiento 2) incluyen temperaturas en el intervalo de -20 a 120 °C. Hay que tener cuidado en controlar la exoterma de la reacción de uretano. La reacción también se lleva a cabo normalmente en una atmósfera exenta de humedad, tal como en una atmósfera de nitrógeno. También se prefiere que la reacción se lleve a cabo en presencia de un catalizador. Un catalizador particularmente preferido es aquel que contiene estaño, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño. En la reacción, se emplea una cantidad del diisocianato alifático mayor de la estequiométrica. Generalmente, los reactivos (Compuestos A y C) para la preparación del aducto (etapa 1 del procedimiento 2) están preferiblemente presentes en una relación molar (moles totales de grupos isocianato frente a moles totales de grupos hidroxilo) que varía de 40:1 a 3,97:1; más preferiblemente, dichos reactivos están presentes en una relación molar de 10:1. Las condiciones de reacción que se pueden emplear para la etapa 2 del procedimiento 2 son generalmente las mismas que para la etapa 1 del procedimiento 2. Habitualmente, esta etapa 2 seguirá inmediatamente después de completar la etapa 1 en el mismo recipiente de reacción. Hay que tener cuidado también aquí de controlar la exoterma. Preferiblemente, el total de reactivos (Compuestos A, B y C) empleados en las etapas 1 y 2 del procedimiento 2 están presentes en una relación molar de 1:1 de isocianato frente a grupos hidroxilo para asegurar una polimerización completa y asegurar que R_{VFUR} sea según la invención. Preferiblemente, la cantidad de Compuesto B añadida durante la etapa 2 del procedimiento 2 se elige de manera que el total de reactivos (Compuestos A, B y C) empleados en las etapas 1 y 2 del procedimiento 2 estén presentes en una relación molar de 1:1 de grupos isocianato frente a hidroxilo para asegurar una polimerización completa y asegurar que la R_{VFUR} sea según la invención.

Todos los elementos preferidos y las realizaciones presentados en el presente documento para la VFUR y/o para una cualquiera de las resinas abarcadas por la definición de la VFUR se aplican igualmente entre sí.

Composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) de la invención y el procedimiento para preparar la VFURC

Esta invención proporciona composiciones de resina de uretano funcionalizadas con vinilo (VFURC) cristalinas; dichas composiciones son particularmente útiles como agentes de curado en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo y revestimientos en polvo; las composiciones de resina de uretano funcionalizadas con vinilo (VFURC) cristalinas de la invención comprenden al menos una primera resina de uretano funcionalizada con vinilo (FVFUR) y una segunda resina de uretano funcionalizada con vinilo (SVFUR), en donde

- al menos una de las FVFUR o SVFUR es cristalina; y
- la VFURC es cristalina; y
- la VFURC tiene una R_{VFURC} de al menos 1,04 y de 1,80 como máximo,

mientras que la R_{VFURC} se define como la siguiente relación descrita en la Fórmula II:

$$R_{VFURC} = \frac{\text{[área del pico del desplazamiento químico del protón de uretano (...-NH-...)] de los enlaces de uretano (...-NH-C(=O)-O-...) en la VFURC}}{\text{[área del pico del desplazamiento químico del protón de metino (...-CH=...)] de los grupos vinilo (...-CH=CH_2) en la VFURC}}$$

(Fórmula II)

y R_{VFURC} se mide mediante espectroscopía de RMN de ^1H según el procedimiento denominado "RMN de ^1H procedimiento R_{VFURC} " descrito en los Ejemplos.

Preferiblemente, la composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) de la invención comprende al menos una primera resina de uretano funcionalizada con vinilo (FVFUR) y una segunda resina de uretano funcionalizada con vinilo (SVFUR), en donde

- al menos una de las FVFUR o SVFUR se prepara a partir de
 - al menos un compuesto A que comprende grupos isocianato; y

- al menos un compuesto B que comprende grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET), compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES), compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES); y
- al menos un compuesto orgánico C que tiene grupos hidroxilo y

5 en donde

- al menos una de las FVFUR o SVFUR es cristalina; y
- la VFURC es cristalina; y
- la VFURC tiene una R_{VFURC} de al menos 1,04 y 1,80 como máximo,

mientras que la R_{VFURC} se define como la siguiente relación descrita en la Fórmula II:

10 $R_{VFURC} = [\text{área del pico del desplazamiento químico del protón de uretano (...-NH-...)} \text{ de los enlaces de uretano (...-NH-C(=O)-O-...)} \text{ en VFURC}] / [\text{área del pico del desplazamiento químico del protón de metino (...-CH=...)} \text{ de los grupos vinilo (...-CH=CH}_2\text{) en VFURC}]$

(Fórmula II)

y R_{VFURC} se mide mediante espectroscopía de RMN de ^1H según el procedimiento denominado

15 "RMN de ^1H procedimiento R_{VFURC} " descrito en los Ejemplos.

Cada una de las FVFUR o SVFUR puede ser diferente de la VFUR de la invención; preferiblemente la FVFUR o la SVFUR es la VFUR según la invención, más preferiblemente cada una de las FVFUR y SVFUR es la VFUR según la invención. Todos los elementos preferidos y las realizaciones presentadas en el presente documento para la VFUR se aplican igualmente para cada uno de los FVFUR y SVFUR.

20 Cada una de las FVFUR o SVFUR pueden prepararse a partir de los reactivos y según los procedimientos utilizados para la preparación de la VFUR de la invención y descritos en el presente documento para el caso de VFUR. Además, cada una de las FVFUR o SVFUR, preferiblemente ambas, se preparan a partir de los reactivos y según los procedimientos utilizados para la preparación de la VFUR de la invención y descritos, en el presente documento, para el caso de VFUR.

25 Preferiblemente, la composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) de la invención se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- proporcionar una FVFUR;
- proporcionar una SVFUR;
- mezclar juntas la FVFUR y la SVFUR para obtener dicha composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC).

30

La mezcla de FVFUR y SVFUR puede efectuarse por mezclado físico o por mezclado en masa fundida o cualquier otra forma con este fin, conocido en la técnica; preferiblemente la mezcla de FVFUR y SVFUR se efectúa por mezclado físico y/o mezclado en masa fundida.

35 Las cantidades de FVFUR y SVFUR en la VFURC pueden variar; sin embargo dichas cantidades deben ser tales que aseguren que la composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) de la invención es:

- a) cristalina y
- b) la R_{VFURC} está dentro del intervalo pertinente y una cualquiera de las realizaciones preferidas de dicho intervalo descrita en la presente invención.

40 Por ejemplo, para preparar una VFURC cristalina con $R_{VFURC}=1,19$, se puede mezclar una parte de CompVFUR1 cristalino ($R_{FVFUR}=1,02$) (Tabla 2) y una parte de InvVFUR9 cristalina ($R_{SVFUR}=1,42$) (Tabla 3). Por ejemplo, para preparar una VFURC cristalina con $R_{VFURC}=1,19$, se pueden mezclar dos partes de CompVFUR1 cristalina ($R_{FVFUR}=1,02$) (Tabla 2) y una parte de InvVFUR10 cristalina ($R_{SVFUR}=1,69$) (Tabla 3). Por ejemplo, para preparar una VFURC cristalina con $R_{VFURC}=1,46$, se puede mezclar una parte de InvVFUR2 cristalina ($R_{FVFUR}=1,14$) (Tabla 2) y dos partes de InvVFUR10 cristalina ($R_{SVFUR}=1,69$) (Tabla 3). Todos los valores WPU y R_{FVFUR} y R_{SVFUR} mencionados en los ejemplos de este párrafo son valores medidos según los procedimientos correspondientes descritos en el presente documento.

45

Preferiblemente, FVFUR o SVFUR se preparan mediante un procedimiento que comprende la etapa de reacción del compuesto A, comprendiendo dicho compuesto A grupos isocianato, con un compuesto B y un compuesto orgánico C comprendiendo dicho compuesto B grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo consistente en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET), compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES) y compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES), dicho compuesto orgánico C comprende grupos hidroxilo para proporcionar dichas FVFUR o SVFUR,

50

o comprendiendo alternativamente dicho procedimiento las etapas:

- hacer reaccionar el compuesto A con el compuesto orgánico C para formar un aducto del compuesto A con el compuesto orgánico C, terminado en isocianato, y
- hacer reaccionar el aducto del compuesto A con el compuesto orgánico C, terminado en isocianato con el

55

compuesto B para proporcionar dichas FVFUR o SVFUR.

Preferiblemente, la VFURC de la invención tiene una R_{VFURC} de al menos 1,05, lo más preferiblemente de al menos 1,06, en particular de al menos 1,07, más en particular de al menos 1,08, lo más en particular de al menos 1,10, por ejemplo de al menos 1,12, por ejemplo de al menos 1,15, por ejemplo de al menos 1,17, por ejemplo de al menos 1,18, por ejemplo de al menos 1,20. Preferiblemente, la VFURC de la invención tiene una R_{VFURC} de 1,79 como máximo, más preferiblemente de 1,78 como máximo, lo más preferiblemente de 1,77 como máximo, en particular de 1,75 como máximo, más en particular de 1,73 como máximo, lo más en particular de 1,71 como máximo, por ejemplo de 1,70 como máximo, por ejemplo de 1,65 como máximo, por ejemplo de 1,60 como máximo, por ejemplo de 1,55 como máximo, por ejemplo de 1,50 como máximo, por ejemplo de 1,48 como máximo, por ejemplo de 1,45 como máximo, por ejemplo de 1,40 como máximo.

Las composiciones de resina de uretano funcionalizadas con vinilo (VFURC) de la invención que tienen una R_{VFURC} de al menos 1,10, cuando se usan en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, proporcionan composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo inventivas que al curar proporcionan revestimientos en polvo que también pueden tener buena resistencia a la acetona combinada o no combinada con una cualquiera de las otras propiedades mencionadas en el presente documento. Preferiblemente, las composiciones de resina de uretano funcionalizadas con vinilo (VFURC) de la invención que tienen una R_{VFURC} de al menos 1,10, cuando se usan en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, proporcionan composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo inventivas que al curar proporcionan revestimientos en polvo que también tienen buena resistencia a acetona combinada con cualquiera de las otras propiedades mencionadas en el presente documento.

La composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) de la invención tiene preferiblemente una entalpía de fusión (ΔH_m) de al menos 35, más preferiblemente de al menos 38, incluso más preferiblemente de al menos 40, lo más preferiblemente de al menos 50, en particular de al menos 60 J/g. La composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) de la invención tiene preferiblemente una entalpía de fusión (ΔH_m) de 400 como máximo, más preferiblemente de 300 como máximo, incluso más preferiblemente de 260 como máximo, lo más preferiblemente de 240 como máximo, en particular de 220 como máximo, más en particular de 210 como máximo, lo más en particular de 200 como máximo, por ejemplo de 180 como máximo, por ejemplo de 160 como máximo, por ejemplo de 140 como máximo, por ejemplo de 130 J/g como máximo. La entalpía de fusión (ΔH_m) se mide utilizando DSC como se describe en el presente documento.

Composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención y procedimiento para fabricar dichas composiciones

La invención proporciona composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo (TPCC) que comprenden una resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) como se define, en el presente documento, y/o una composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) como se define, en el presente documento, y una resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas (UR). Preferiblemente, las insaturaciones etilénicas son insaturaciones etilénicas diácidas, más preferiblemente las insaturaciones etilénicas diácidas son insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.

Preferiblemente, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo (TPCC) de la invención tienen una D de al menos 0, más preferiblemente de al menos 5, incluso más preferiblemente de al menos 10, lo más preferiblemente de al menos 15, en particular de al menos 18 °C. Preferiblemente, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo (TPCC) de la invención tienen una D de 35 como máximo, más preferiblemente de 30 como máximo, incluso más preferiblemente de 25 como máximo, lo más preferiblemente de 23 °C como máximo. Preferiblemente, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo (TPCC) de la invención tienen una D que varía de 0 a 35 °C, más preferiblemente de 10 a 35 °C.

La cantidad de VFUR de la invención en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente al menos 1, más preferiblemente al menos 2, lo más preferiblemente al menos 5, lo más preferiblemente al menos 7, en particular al menos 10, más en particular al menos 15, lo más en particular al menos 16, por ejemplo al menos 17, por ejemplo al menos 18, por ejemplo 19 % p/p sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC. La cantidad de VFUR en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente 60 como máximo, más preferiblemente 50 como máximo, lo más preferiblemente 45 como máximo, lo más preferiblemente 40 como máximo, en particular 35 como máximo, más en particular 30 como máximo, lo más en particular 28 como máximo, por ejemplo 25 como máximo, por ejemplo 22 como máximo, por ejemplo 20 % p/p como máximo sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC. Preferiblemente, la cantidad de VFUR en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención varía de 16 a 31 % p/p sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC.

La cantidad de la VFURC de la invención en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente al menos 1, más preferiblemente al menos 2, lo más preferiblemente al menos 5, lo más preferiblemente al menos 7, en particular al menos 10, más en particular al menos 15, lo más en particular al menos 16, por ejemplo al menos 17, por ejemplo al menos 18, por ejemplo 19 % p/p sobre la cantidad total de UR,

VFUR y/o VFURC. La cantidad de VFUR de la invención en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente 60 como máximo, más preferiblemente 50 como máximo, lo más preferiblemente 45 como máximo, lo más preferiblemente 40 como máximo, en particular 35 como máximo, más en particular 30 como máximo, lo más en particular 28 como máximo, por ejemplo 25 como máximo, por ejemplo 22 como máximo, por ejemplo 20 % p/p como máximo sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC. Preferiblemente, la cantidad de VFUR de la invención en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención varía de 16 a 31 % p/p sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC.

En la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención, que comprende la VFUR y la VFURC, la cantidad total de VFUR y VFURC de la invención en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente al menos 1, más preferiblemente al menos 2, lo más preferiblemente al menos 5, lo más preferiblemente al menos 7, en particular al menos 10, más en particular al menos 15, lo más en particular al menos 16, por ejemplo al menos 17, por ejemplo al menos 18, por ejemplo 19 % p/p sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC. La cantidad de VFUR y VFURC de la invención en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente 60 como máximo, más preferiblemente 50 como máximo, lo más preferiblemente 45 como máximo, lo más preferiblemente 40 como máximo, en particular 35 como máximo, más en particular 30 como máximo, lo más en particular 28 como máximo, por ejemplo 25 como máximo, por ejemplo 22 como máximo, por ejemplo 20 % p/p como máximo sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC. Preferiblemente, la cantidad de VFUR y VFURC de la invención en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención varía de 16 a 31 % p/p sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC.

La cantidad de resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas (UR) en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente al menos 40, más preferiblemente al menos 50, lo más preferiblemente al menos 55, lo más preferiblemente al menos 60, en particular al menos 65, más en particular al menos 69, lo más en particular al menos 70, por ejemplo al menos 71, por ejemplo al menos 72 % p/p sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC. La cantidad de resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente 99 como máximo, más preferiblemente 95 como máximo, lo más preferiblemente 90 como máximo, lo más preferiblemente 88 como máximo, en particular 86 como máximo, más en particular 84 como máximo, lo más en particular 82 como máximo, por ejemplo 81 como máximo, por ejemplo 80 % p/p como máximo sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC. Preferiblemente, la cantidad de resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención varía de 69 a 84 % p/p sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC.

Preferiblemente, la relación molar de las insaturaciones vinílicas en la VFUR y/o VFURC y las insaturaciones etilénicas de la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas puede variar entre 9:1 y 1:9, preferiblemente entre 2:1 y 1:2. Preferiblemente, se recomiendan particularmente cantidades equimolares de insaturaciones entre la VFUR y/o VFURC y la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas, para ser utilizadas en la formulación de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención.

La cantidad de resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas (UR) en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente al menos 40, más preferiblemente al menos 50, lo más preferiblemente al menos 55, lo más preferiblemente al menos 60, en particular al menos 65, más en particular al menos 69, lo más en particular al menos 70, por ejemplo al menos 71, por ejemplo al menos 72 % p/p sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC. La cantidad de resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente 99 como máximo, más preferiblemente 95 como máximo, lo más preferiblemente 90 como máximo, lo más preferiblemente 88 como máximo, en particular 86 como máximo, más en particular 84 como máximo, lo más en particular 82 como máximo, por ejemplo 81 como máximo, por ejemplo 80 % p/p como máximo sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC. Preferiblemente, la cantidad de resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención varía preferiblemente de 69 a 84 % p/p sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC.

Preferiblemente, la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas (UR) tiene un M_n de al menos 800, más preferiblemente de al menos 1.000, incluso más preferiblemente de al menos 1.500, lo más preferiblemente de al menos 1.800, en particular de al menos 2.000, más en particular de al menos 2.500, lo más en particular de al menos 3.000, por ejemplo de al menos 3.500, por ejemplo de al menos 4.000, por ejemplo de al menos 5.000. Preferiblemente, la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas (UR) tiene un M_n de 20.000 como máximo, más preferiblemente de 10.000 como máximo, incluso más preferiblemente de 9.000 como máximo, lo más preferiblemente de 8.000 como máximo, en particular de 7.000 como máximo, más en particular de 6.000 como máximo, lo más en particular de 5.000 como máximo, por ejemplo de 4.000 como máximo, por ejemplo de 3.500 como máximo, por ejemplo de 3.000 como máximo, por ejemplo de 2.500 como máximo, por ejemplo de 2.200 Da como máximo.

Preferiblemente, la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas (UR) tiene un WPU teórico de al menos 250, más preferiblemente de al menos 300, incluso más preferiblemente de al menos 350, lo más preferiblemente de al menos 400, lo más preferiblemente de al menos 450, en particular de al menos 500 g/mol.

Preferiblemente, la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas (UR) tiene un WPU teórico de 2.000 como máximo, más preferiblemente de 1.500 como máximo, incluso más preferiblemente de 1.300 como máximo, lo más preferiblemente de 1.200 como máximo, en particular de 1.000 como máximo, más en particular de 900 como máximo, lo más en particular de 850 como máximo, por ejemplo de 800 g/mol como máximo. Preferiblemente, el WPU teórico de la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas varía de 500 a 1.000 g/mol.

Preferiblemente, la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tiene un WPU de al menos 250, más preferiblemente de al menos 300, incluso más preferiblemente de al menos 350, lo más preferiblemente de al menos 400, lo más preferiblemente de al menos 450, en particular de al menos 500 g/mol. La resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tiene un WPU de 2.000 como máximo, más preferiblemente de 1.500 como máximo, incluso más preferiblemente de 1.300 como máximo, lo más preferiblemente de 1.200 como máximo, en particular de 1.000 como máximo, más en particular de 900 como máximo, lo más en particular de 850 como máximo, por ejemplo de 800 g/mol como máximo. Preferiblemente, el WPU de la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas varía de 500 a 1.000 g/mol.

En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tenga también grupos funcionales ácidos, por ejemplo, grupos carboxilo, entonces el índice de acidez (AV) de la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas es preferiblemente 250 como máximo, más preferiblemente 200 como máximo, incluso más preferiblemente 150 como máximo, lo más preferiblemente 100 como máximo, en particular 90 como máximo, más en particular 80 como máximo, lo más en particular 70 como máximo, por ejemplo 65 como máximo, por ejemplo 60 como máximo, por ejemplo 50 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado como máximo. En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tenga también grupos funcionales ácidos, p. ej., grupos carboxilo, entonces el índice de acidez (AV) de la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas es preferiblemente al menos 0,1, más preferiblemente al menos 0,5, incluso más preferiblemente al menos 1, lo más preferiblemente al menos 2, en particular al menos 2,5, más en particular al menos 3, lo más en particular al menos 4, por ejemplo al menos 5, por ejemplo al menos 8, por ejemplo al menos 10, por ejemplo al menos 15 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado. Preferiblemente, el índice de acidez (AV) de la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas varía de 0,1 a 60 mg KOH/g de resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas. Preferiblemente, el índice de acidez (AV) de la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas es 5 como máximo, más preferiblemente 2 mg KOH/g de resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas como máximo.

En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tenga también grupos hidroxilo, entonces el índice de hidroxilo (OHV) de la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas es preferiblemente 250 como máximo, más preferiblemente 200 como máximo, incluso más preferiblemente 150 como máximo, lo más preferiblemente 100 como máximo, en particular 90 como máximo, más en particular 80 como máximo, lo más en particular 70 como máximo, por ejemplo 65 como máximo, por ejemplo 60 como máximo, por ejemplo 50 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado como máximo. En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tiene también grupos funcionales ácidos, p. ej., grupos carboxilo, entonces el índice de acidez (AV) de la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas es preferiblemente al menos 0,1, más preferiblemente al menos 0,5, incluso más preferiblemente al menos 1, lo más preferiblemente al menos 2, en particular al menos 2,5, más en particular al menos 3, lo más en particular al menos 4, por ejemplo al menos 5, por ejemplo al menos 8, por ejemplo al menos 10, por ejemplo al menos 15 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado. Preferiblemente, el índice de hidroxilo (OHV) de la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas varía de 0,1 a 70 mg de KOH/g de resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas.

La resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas puede ser amorfa o cristalina.

En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un M_n de al menos 800, más preferiblemente de al menos 1.000, incluso más preferiblemente de al menos 1.500, lo más preferiblemente de al menos 1.800, en particular de al menos 2.000, más en particular de al menos 2.500, lo más en particular de al menos 3.000, por ejemplo de al menos 3.500, por ejemplo de al menos 4.000, por ejemplo de al menos 5.000. En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un M_n de 20.000 como máximo, más preferiblemente de 10.000 como máximo, incluso más preferiblemente de 9.000 como máximo, lo más preferiblemente de 8.000 como máximo, en particular de 7.000 como máximo, más en particular de 6.000 como máximo, lo más en particular de 5.000 como máximo, por ejemplo de 4.000 como máximo, por ejemplo de 3.500 como máximo, por ejemplo de 3.000 como máximo, por ejemplo de 2.500 como máximo, por ejemplo de 2.200 Da como máximo.

En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea amorfa, dicha resina tiene preferiblemente un WPU teórico de al menos 250, más preferiblemente al menos 350, por ejemplo al menos 400, por ejemplo al menos 450, por ejemplo al menos 500 g/mol. En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea amorfa, dicha resina tiene preferiblemente un WPU teórico de 2.000 como máximo, más preferiblemente 1.600 como máximo, incluso más preferiblemente 1.400 como máximo, lo más preferiblemente 1.200 como máximo, en particular 1.000 como máximo, más en particular 900 como máximo, incluso más en

preferiblemente de al menos $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, en particular de al menos $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, más en particular de al menos $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, incluso más en particular de al menos $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea cristalina, dicha resina tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de 120 como máximo, más preferiblemente de 110 como máximo, incluso más preferiblemente de 100 como máximo, lo más preferiblemente de 90 como máximo, en particular de 80 como máximo, más en particular de 75 como máximo, lo más en particular de 70 como máximo, por ejemplo de 60 como máximo, por ejemplo de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ como máximo.

En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea cristalina, dicha resina tiene preferiblemente una temperatura de fusión (T_m) de al menos 30, más preferiblemente de al menos 40, más preferiblemente de al menos 50, lo más preferiblemente de al menos $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea cristalina, dicha resina tiene preferiblemente una temperatura de fusión (T_m) de 200 como máximo, más preferiblemente 180 como máximo, incluso más preferiblemente 160 como máximo, incluso más preferiblemente 140 como máximo, lo más preferiblemente 120 como máximo, en particular $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ como máximo.

En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea cristalina, dicha resina tiene preferiblemente una temperatura de cristalización (T_c) de al menos 30, más preferiblemente de al menos $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea cristalina, dicha resina tiene preferiblemente una temperatura de cristalización (T_c) de 200 como máximo, más preferiblemente de 180 como máximo, incluso más preferiblemente de 160 como máximo, incluso más preferiblemente de 140 como máximo, lo más preferiblemente 120 como máximo, en particular 100 como máximo.

En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea cristalina, dicha resina tiene preferiblemente una entalpía de fusión (ΔH_m) de al menos 35, más preferiblemente de al menos 38, incluso más preferiblemente de al menos 40, lo más preferiblemente de al menos 50, en particular de al menos 60 J/g . En el caso de que la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea cristalina, dicha resina tiene preferiblemente una entalpía de fusión (ΔH_m) de 400 como máximo, más preferiblemente de 300 como máximo, lo más preferiblemente de 260 como máximo, en particular de 240 como máximo, más en particular de 220 como máximo, lo más en particular de 200 como máximo, por ejemplo, de 180 como máximo, por ejemplo de 160 como máximo, por ejemplo de 140 como máximo, por ejemplo de 130 J/g como máximo. La entalpía de fusión (ΔH_m) se mide utilizando DSC como se describe en el presente documento.

En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una viscosidad de al menos 0,001, más preferiblemente de al menos 0,01, incluso más preferiblemente de al menos $0,1\text{ Pa}\cdot\text{s}$. En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una viscosidad de 100 como máximo, más preferiblemente de 50 como máximo, incluso más preferiblemente de 30 como máximo, lo más preferiblemente de 25 como máximo, en particular de 15 como máximo, más en particular de 10 como máximo, más en particular de $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ como máximo. En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una viscosidad en el intervalo de 0,1 a $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Preferiblemente, la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas (UR) se selecciona del grupo que consiste en resinas de poliéster, resinas acrílicas (poliacrilatos), poliuretanos, resinas epoxi, poliamidas, poliesteramidas, policarbonatos, poliureas y combinaciones de los mismos; más preferiblemente la UR se selecciona del grupo que consiste en resinas de poliéster, poliuretanos, poliamidas, poliesteramidas, poliureas; lo más preferiblemente la UR se selecciona del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado, resinas acrílicas (poliacrilatos), poliuretanos insaturados, resinas epoxi insaturadas, poliamidas insaturadas, poliesteramidas insaturadas, policarbonatos insaturados, poliureas insaturadas y combinaciones de las mismas; en particular la UR se selecciona del grupo que consiste en resinas de poliéster insaturado, poliuretanos insaturados, poliamidas insaturadas, poliesteramidas insaturadas, poliureas insaturadas y combinaciones de las mismas. Por ejemplo, la UR es una resina de poliéster; lo más preferiblemente la UR es una resina de poliéster insaturado; lo más preferiblemente la UR es una resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como resinas de poliéster acriladas, resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas diácidas, resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico; en particular la UR es una resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas diácidas; más en particular la UR es una resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.

La UR puede ser un poliacrilato, también conocido como resina acrílica. En general, una resina acrílica se basa en ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, opcionalmente en combinación con estireno. Estos ésteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico pueden sustituirse por ácidos acrílicos o metacrílicos con funcionalidad hidroxilo o glicídilo. Ejemplos de ésteres alquílicos de ácidos acrílicos o metacrílicos incluyen pero no se limitan a metacrilato de etilo, acrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-propilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de isobutilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de ciclohexilo y mezclas de los mismos. Para obtener una resina acrílica que tiene una funcionalidad hidroxilo, la resina acrílica contiene un ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo [por el término "(met)acrílico" se entiende, en el presente documento, "metacrílico o acrílico"], preferiblemente en

combinación con ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad hidroxilo incluyen (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo, etc. Para obtener una resina acrílica que tiene una funcionalidad glicidilo, la resina acrílica contiene ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad glicidilo, preferiblemente en combinación con ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. Ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad glicidilo incluyen metacrilato de glicidilo, etc. También es posible sintetizar resinas acrílicas con funcionalidad tanto hidroxilo como glicidilo.

La UR puede ser un poliuretano. Los poliuretanos se pueden preparar, por ejemplo, usando la reacción de poliadición habitual, generalmente conocida, de un (poli)isocianato con un (poli)alcohol en presencia, si es necesario, de un catalizador y otros aditivos. Por ejemplo, si es necesario, se pueden usar catalizadores habituales tales como, por ejemplo, aminas terciarias o compuestos organometálicos, tales como por ejemplo monobutilestano, tris(2-etilhexanoato), titanato de tetrabutilo o dilaurato de dibutilestano. Ejemplos de cantidades de estos catalizadores utilizados son habitualmente alrededor de 0,01 % en peso basado en el peso total de la resina. Ejemplos de (poli)alcoholes que se pueden usar en la preparación de poliuretanos son los mismos que los que se pueden usar en la preparación de una resina de poliéster. Ejemplos de isocianatos que pueden usarse en la preparación de poliuretanos incluyen pero no se limitan a los mencionados en el presente documento para la preparación de la VFUR.

La UR puede ser una resina epoxi. Las resinas epoxi pueden prepararse, por ejemplo, a partir de compuestos fenólicos en combinación con epiclorohidrininas dando como resultado resinas epoxi como por ejemplo un éter diglicidílico de bisfenol A, tal como está disponible comercialmente como Epicote 1001 o un epóxido Novolac.

La UR puede ser una poliamida. Las poliamidas pueden prepararse, por ejemplo, mediante una reacción de policondensación de una diamina y un ácido dicarboxílico. Los ácidos dicarboxílicos pueden ser ramificados, no lineales o lineales. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos incluyen pero no se limitan a ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, fenilendi(ácido oxiacético), ácido sebáico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico y/o ácido azelaico. Ejemplos de diaminas incluyen pero no se limitan a isoforondiamina, 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1,12-dodecilendiamina, 1,4-ciclohexano-bis(2-etilhexanoato), piperazina, p-xililendiamina y/o m-xililendiamina. La poliamida también puede ramificarse usando agentes de ramificación. Ejemplos de agentes de ramificación incluyen pero no se limitan a aminas, por ejemplo di-alquilen-triaminas, tales como por ejemplo di-etilen-triamina o di-hexametilen-triamina; di-alquilen-tetraminas o di-alquilen-pentaminas; ácidos, por ejemplo ácido 1,3,5-bencen-tricarboxílico, anhídrido trimelítico o anhídrido piromelítico; y aminoácidos polifuncionales, tales como por ejemplo ácido aspártico o ácido glutámico.

La UR puede ser una poliesteramida. Las poliesteramidas son resinas que contienen enlaces éster (como en un poliéster) y enlaces amida (como en una poliamida) y pueden prepararse, por ejemplo, a partir de monómeros mono-, di-, tri- o poli-funcionales, tales como monómeros con funcionalidad ácido carboxílico, monómeros con funcionalidad hidroxilo, monómeros con funcionalidad amina y/o monómeros que tienen una combinación de cualquiera de estas funcionalidades.

La UR puede ser un policarbonato.

La UR puede ser una poliurea. Las poliureas se pueden preparar, por ejemplo, usando reacciones de poliadición habitual, generalmente conocidas, de un (poli)isocianato con una (poli)amina en presencia de, si es necesario, un catalizador y otros aditivos similares a los descritos anteriormente para poliuretanos. Las (poli)aminas adecuadas para la preparación de poliureas incluyen las que se han ejemplificado anteriormente para las poliamidas. Los (poli)isocianatos adecuados para la preparación de poliureas incluyen los que se han ejemplificado anteriormente para los poliuretanos.

La UR puede ser un poliéster. Preferiblemente, la UR es una resina de poliéster insaturado; más preferiblemente la UR es una resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como resinas de poliéster acriladas, resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas diácidas, resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico; en particular la UR es una resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas diácidas; más en particular la UR es una resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico. Las resinas de poliéster insaturadas que comprenden insaturaciones etilénicas pueden ser amorfas o cristalinas. La resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas diácidas puede ser amorfa o cristalina. Las resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico pueden ser amorfas o cristalinas.

Los poliésteres (o las comúnmente conocidas en la técnica como resinas de poliéster) son generalmente productos de policondensación de polioles y ácidos policarboxílicos. Según la invención, una resina de poliéster es preferiblemente el producto de policondensación de polioles y ácidos policarboxílicos, más preferiblemente una resina de poliéster es el producto de policondensación de ácidos dicarboxílicos, di-alcoholes (dioles) y/o alcoholes trifuncionales y/o ácidos carboxílicos trifuncionales.

Ejemplos de ácidos policarboxílicos, en particular ácidos dicarboxílicos que pueden usarse en la preparación de una

resina de poliéster incluyen ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidrotereftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico 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 adípico, ácido succínico y ácido trimelítico. Estos ácidos policarboxílicos ilustrativos pueden usarse en su forma ácida o donde estén disponibles, en forma de sus anhídridos, cloruros de acilo o ésteres de alquilo inferior. También se pueden usar mezclas de ácidos policarboxílicos. Además pueden utilizarse ácidos hidroxicarboxílicos y lactonas. Los ejemplos incluyen ácido hidroxipiválico y ϵ -caprolactona.

Los polioles, en particular los dioles, pueden hacerse reaccionar con los ácidos carboxílicos o sus análogos como se ha descrito anteriormente para preparar la resina resina de poliéster. Ejemplos de polioles incluyen dioles alifáticos, por ejemplo, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,2-diol, butan-1,4-diol, butan-1,3-diol, 2,2-dimetilpropan-1,3-diol (neopentilglicol), hexan-2,5-diol, hexan-1,6-diol, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano (bisfenol A hidrogenado), 1,4-dimetilolciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol y 2,2-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]propano, el éster hidroxipiválico de neopentilglicol y 4,8-bis-(hidroximetil)tricyclo[5,2,1,0]decano (= triciclodecano dimetilol) y 2,3-butenodiol.

Ácidos carboxílicos monofuncionales, por ejemplo ácido para-ter-butilbenzoico, ácido benzoico, ácido metilbenzoico, ácido cinámico, ácido crotonico se pueden usar para bloquear la cadena polimérica.

Alcoholes o ácidos carboxílicos trifuncionales o con más funcionalidad se pueden usar para obtener resinas de poliéster ramificadas. Ejemplos de alcoholes o ácidos carboxílicos funcionales o trifuncionales adecuados incluyen pero no se limitan a glicerol, hexanotriol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido dimetilolpropiónico (DMPA). Para obtener resinas de poliéster ramificadas pueden usarse monómeros trifuncionales tales como trimetilolpropano.

Las resinas de poliéster pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización habituales, conocidos generalmente, por esterificación y/o transesterificación convencionales o por esterificación y/o transesterificación mediante el uso de una enzima. Por ejemplo, si es necesario, pueden usarse catalizadores de esterificación habituales tales como, por ejemplo, hidróxido de butilcloroestaño, óxido de dibutilestaño, titanato de tetrabutilo o ácido butilestánnico. Ejemplos de cantidades de estos catalizadores de esterificación utilizados son habitualmente alrededor de 0,1 % en peso basado en el peso total de la resina de poliéster.

Las condiciones para preparar una resina de poliéster y la relación COOH/OH pueden elegirse de manera que se obtienen productos finales que tienen un índice de acidez o un índice de hidroxilo que está dentro del intervalo de valores deseado.

Las resinas de poliéster utilizadas en las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención son resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas, que comprenden preferiblemente insaturaciones etilénicas diácidas, más preferiblemente que contienen insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico; dichas insaturaciones etilénicas pueden estar presentes en la cadena principal de la resina de poliéster y/o colgantes en la cadena principal de la resina de poliéster y/o en el extremo de la resina de poliéster. Preferiblemente, dichas insaturaciones etilénicas están en la cadena principal de la resina de poliéster y/o colgantes en la cadena principal de la resina de poliéster, más preferiblemente dichas insaturaciones etilénicas están en la cadena principal de la resina de poliéster; dichas insaturaciones etilénicas pueden incorporarse en la cadena principal de la resina de poliéster, por ejemplo haciendo reaccionar un monómero con funcionalidad hidroxilo (tal como los polialcoholes antes mencionados) con un monómero de diácido insaturado como se ha mencionado anteriormente. También es posible conectar la insaturación etilénica de diácido al extremo (o extremos) de la resina de poliéster, por ejemplo haciendo reaccionar un grupo terminal con funcionalidad hidroxilo de la resina de poliéster con un monómero diácido insaturado o su anhídrido correspondiente como se ha mencionado anteriormente.

Las resinas de poliéster acriladas son resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas; dichas insaturaciones etilénicas se derivan de ácido metacrílico, ácido acrílico, monómero con funcionalidad glicidilo etilénicamente insaturado, tal como por ejemplo metacrilato de glicidilo o acrilato de glicidilo; en las resinas de poliéster acrilado, dichas insaturaciones etilénicas están típicamente en el extremo (o extremos) de la resina de poliéster insaturado. Las resinas de poliéster acrilado pueden prepararse haciendo reaccionar, por ejemplo, un grupo con funcionalidad hidroxilo o epoxi o amina (preferiblemente también terminal) de una resina de poliéster con ácido metacrílico, ácido acrílico, monómero con funcionalidad glicidilo etilénicamente insaturado, tal como por ejemplo metacrilato de glicidilo o acrilato de glicidilo. Alternativamente, una resina de poliéster acrilada puede prepararse haciendo reaccionar un grupo funcional carboxilo (preferiblemente también terminal) de una resina de poliéster con un monómero con funcionalidad glicidilo etilénicamente insaturado, tal como por ejemplo metacrilato de glicidilo o acrilato de glicidilo.

Preferiblemente, las resinas de poliéster que comprenden insaturaciones etilénicas diácidas tienen diácidos elegidos entre el grupo constituido por cualquier isómero de ácido 2-butenodioico, ácido 2-metil-2-butenodioico, ácido itacónico y mezclas de los mismos. Los derivados de cualquier isómero de diácidos insaturados incluyen ésteres, anhídridos y sales ácidas. El ácido fumárico y el ácido maleico son isómeros del ácido 2-butenodioico, mientras que

el ácido citracónico y el ácido mesacónico son isómeros del ácido 2-metil-2-butenodioico. Por ejemplo, pueden obtenerse "insaturaciones etilénicas diácidas" a partir de ácidos fumárico, maleico, itacónico, citracónico y/o mesacónico, derivados de los mismos y/o mezclas de los mismos. La insaturación basada en ácido fumárico es un término informal utilizado, en el presente documento, para indicar la insaturación derivada del ácido fumárico, sus isómeros, p. ej., ácido maleico y/o derivados de los mismos. Más preferiblemente, los diácidos se eligen del grupo que consiste en cualquier isómero de ácido 2-butenodioico, ácido itacónico y mezclas de los mismos, incluso más

- 5
- 10 Preferiblemente, la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico puede obtenerse a partir de al menos los siguientes monómeros: diácido insaturado, por ejemplo cualquier isómero de ácido 2-butenodioico, ácido 2-metil-2-butenodioico, ácido itacónico, derivados de los mismos y/o mezclas de los mismos, ácido tereftálico, neopentilglicol y/o propilenglicol. Pueden usarse monómeros trifuncionales tales como
- 15 trimetilolpropano para obtener una resina de poliéster insaturada ramificada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.

- 20 La cantidad de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como las insaturaciones etilénicas diácidas como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es preferiblemente al menos 40, más preferiblemente al menos 50, lo más preferiblemente al menos 55, lo más preferiblemente al menos 60, en particular al menos 65, más en particular al menos 69, lo más en particular al menos 70, por ejemplo al menos 71, por ejemplo al menos 72 % p/p sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC. La cantidad de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es preferiblemente 99 como máximo, más
- 25 preferiblemente 95 como máximo, lo más preferiblemente 90 como máximo, lo más preferiblemente 88 como máximo, en particular 86 como máximo, más en particular 84 como máximo, lo más en particular 82 como máximo, por ejemplo 81 como máximo, por ejemplo 80 % p/p como máximo sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC. Preferiblemente, la cantidad de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico en una
- 30 composición termoendurecible de revestimiento en polvo varía de 69 a 84 % p/p sobre la cantidad total de UR, VFUR y/o VFURC.

- El M_n de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es preferiblemente al menos 800, más preferiblemente al menos 1.000, incluso más preferiblemente al menos 1.500, lo más preferiblemente al menos 1.800, en particular al menos 2.000, más en particular al menos 2.500, lo más en particular al menos 3.000, por
- 35 ejemplo al menos 3.500, por ejemplo al menos 4.000, por ejemplo al menos 5.000. El M_n de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico son preferiblemente 20.000 como máximo, más preferiblemente 10.000 como máximo, incluso más preferiblemente 9.000 como máximo, lo más preferiblemente 8.000 como
- 40 máximo, en particular 7.000 como máximo, más en particular 6.000 como máximo, lo más en particular 5.000 como máximo, por ejemplo 4.000 como máximo, por ejemplo 3.500 como máximo, por ejemplo 3.000 como máximo, por ejemplo 2.500 como máximo, por ejemplo 2.200 Da como máximo.

- El WPU teórico de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del 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, lo más preferiblemente al menos 450, en particular al menos 500 g/mol. Preferiblemente, el WPU teórico de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico es 2.000 como
- 45 máximo, más preferiblemente 1.500 como máximo, incluso más preferiblemente 1.300 como máximo, lo más preferiblemente 1.200 como máximo, en particular 1.000 como máximo, más en particular 900 como máximo, lo más en particular 850 como máximo, por ejemplo 800 g/mol como máximo. Preferiblemente, el WPU teórico de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como las insaturaciones etilénicas di-ácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico varían de 500 a 1.000 g/mol.
- 50

- El WPU de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas di-ácidas tales como las insaturaciones etilénicas del 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, lo más preferiblemente al menos 450, en particular al menos 500 g/mol. Preferiblemente, el WPU de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es 2.000 como máximo, más preferiblemente 1.500
- 55 como máximo, incluso más preferiblemente 1.300 como máximo, lo más preferiblemente 1.200 como máximo, en particular 1.000 como máximo, más en particular 900 como máximo, lo más en particular 850 como máximo, por ejemplo, 800 g/mol como máximo. Preferiblemente, el WPU de la resina de poliéster insaturado que comprende
- 60

insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico varía de 500 a 1.000 g/mol.

5 El índice de acidez (AV) de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es preferiblemente 250, más preferiblemente 200 como máximo, incluso más preferiblemente 150 como máximo, lo más preferiblemente 100 como máximo, en particular 90 como máximo, más en particular 80 como máximo, lo más en particular 70 como máximo, por ejemplo 65 como máximo, por ejemplo 60 como máximo, por ejemplo 50 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado como máximo. El índice de acidez (AV) de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es preferiblemente al menos 0,1, más preferiblemente al menos 0,5, incluso más preferiblemente al menos 1, lo más preferiblemente al menos 2, en particular al menos 2,5, más en particular al menos 3, lo más en particular al menos 4, por ejemplo al menos 5, por ejemplo al menos 8, por ejemplo al menos 10, por ejemplo al menos 15 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado. Preferiblemente, el índice de acidez (AV) de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es de 0,1 a 60 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado. Preferiblemente, el índice de acidez (AV) de una resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico es 5 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado como máximo, más preferiblemente 2 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado como máximo.

20 El índice de hidroxilo (OHV) de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es preferiblemente 250 como máximo, más preferiblemente 200 como máximo, incluso más preferiblemente 150 como máximo, lo más preferiblemente 100 como máximo, en particular 90 como máximo, más en particular 80 como máximo, lo más en particular 70 como máximo, por ejemplo 65 como máximo, por ejemplo 60 como máximo, por ejemplo 50 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado como máximo. El índice de hidroxilo (OHV) de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es preferiblemente al menos 0,1, más preferiblemente al menos 0,5, incluso más preferiblemente al menos 1, lo más preferiblemente al menos 2, en particular al menos 2,5, más en particular al menos 3, lo más en particular al menos 4, por ejemplo al menos 5, por ejemplo al menos 8, por ejemplo al menos 10, por ejemplo al menos 15 mg de KOH/g de poliéster insaturado resina. Preferiblemente, el índice de hidroxilo (OHV) de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es de 0,1 a 70 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado.

Las resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas pueden ser amorfas o cristalinas.

35 La resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas diácidas puede ser amorfa o cristalina.

Las resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico pueden ser amorfas o cristalinas.

40 En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un WPU teórico de al menos 250, más preferiblemente al menos 350, por ejemplo al menos 400, por ejemplo al menos 450, por ejemplo al menos 500 g/mol. En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico, sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un WPU teórico de 2.000 como máximo, más preferiblemente 1.600 como máximo, incluso más preferiblemente 1.400 como máximo, lo más preferiblemente 1.200 como máximo, en particular 1.000 como máximo, más en particular 900 como máximo, incluso más en particular 850 como máximo, lo más en particular 800 g/mol como máximo.

50 En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un WPU de al menos 250, más preferiblemente al menos 350, por ejemplo al menos 400, por ejemplo al menos 450, por ejemplo al menos 500 g/mol. En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un WPU de 2.000 como máximo, más preferiblemente 1.600 como máximo, incluso más preferiblemente 1.400 como máximo, lo más preferiblemente 1.200 como máximo, en particular 1.000 como máximo, más en particular 900 como máximo, incluso más en particular 850 como máximo, lo más en particular 800 g/mol como máximo.

En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea amorfa,

- dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 20, más preferiblemente de al menos 25, incluso más preferiblemente de al menos 30, lo más preferiblemente de al menos 40, en particular de al menos 45, más en particular de al menos 50. En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas di-ácidas, tales como las insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de 120 como máximo, más preferiblemente de 110 como máximo, incluso más preferiblemente de 100 como máximo, lo más preferiblemente de 90 como máximo, en particular de 80 como máximo, más en particular de 75 como máximo, lo más en particular de 70 como máximo, por ejemplo de 65 como máximo, por ejemplo de 60 °C como máximo.
- En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un índice de acidez (AV) de 250 como máximo, más preferiblemente de 200 como máximo, incluso más preferiblemente de 150 como máximo, lo más preferiblemente de 100 como máximo, en particular de 90 como máximo, más en particular de 80 como máximo, lo más en particular de 70 como máximo, por ejemplo de 65 como máximo, por ejemplo de 60 como máximo, por ejemplo de 50 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado como máximo. En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un índice de acidez (AV) de al menos 0,1, más preferiblemente de al menos 0,5, incluso más preferiblemente de al menos 1, lo más preferiblemente de al menos 2, en particular de al menos 2,5, más en particular de al menos 3, lo más en particular de al menos 4, por ejemplo de al menos 5, por ejemplo al menos 8, por ejemplo de al menos 10, por ejemplo de al menos 15 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado. Preferiblemente, el índice de acidez (AV) de la resina de poliéster insaturado amorfa que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico varía de 0,1 a 60 mg KOH/g de resina de poliéster insaturado amorfa que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico. Preferiblemente, el índice de acidez (AV) de la resina de poliéster insaturada amorfa que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es 5 mg KOH/g como máximo, más preferiblemente como máximo de 2 mg KOH/g de resina de poliéster insaturada amorfa que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.
- En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un índice de hidroxilo (OHV) de 250 como máximo, más preferiblemente 200 como máximo, incluso más preferiblemente 150 como máximo, lo más preferiblemente 100 como máximo, en particular 90 como máximo, más en particular 80 como máximo, lo más en particular 70 como máximo, por ejemplo 65 como máximo, por ejemplo 60 como máximo, por ejemplo 50 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado como máximo. En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un índice de hidroxilo (OHV) de al menos 0,1, más preferiblemente al menos 0,5, incluso más preferiblemente al menos 1, lo más preferiblemente al menos 2, en particular al menos 2,5, más en particular al menos 3, lo más en particular al menos 4, por ejemplo al menos 5, por ejemplo al menos 8, por ejemplo al menos 10, por ejemplo al menos 15 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado. Preferiblemente, el índice de hidroxilo (OHV) de la resina de poliéster insaturado amorfa que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, sea amorfa varía de 0,1 a 70 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado amorfa que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.
- En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 20, más preferiblemente de al menos 25, incluso más preferiblemente de al menos 30, lo más preferiblemente de al menos 40, en particular de al menos 45, más en particular de al menos 50. En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tal como las insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico, sea amorfa, dicha resina de poliéster tienen preferiblemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de 120 como máximo, más preferiblemente de 110 como máximo, incluso más preferiblemente de 100 como máximo, lo más preferiblemente de 90 como máximo, en particular de 80 como máximo, más en particular de 75 como máximo, lo más en particular de 70 como máximo, por ejemplo de 65 como máximo, por ejemplo de 60 °C como máximo.
- En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una viscosidad de al menos 1, más preferiblemente de al menos 5, incluso más preferiblemente de al menos 10, lo más preferiblemente de al menos 15 Pa·s. En el caso de que la resina de

poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una viscosidad de 400 como máximo, más preferiblemente de 300 como máximo, incluso más preferiblemente de 200 como máximo, lo más preferiblemente de 150 como máximo, en particular de 100 como máximo, más en particular de 80 como máximo, lo más en particular de 50 Pa·s como máximo. En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una viscosidad en el intervalo de 15 a 30 Pa·s.

En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un M_n de al menos 800, más preferiblemente de al menos 1.000, incluso más preferiblemente de al menos 1.500, lo más preferiblemente de al menos 1.800, en particular de al menos 2.000, más en particular de al menos 2.500, lo más en particular de al menos 3.000, por ejemplo de al menos 3.500, por ejemplo de al menos 4.000, por ejemplo de al menos 5.000. En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea amorfa, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un M_n de 20.000 como máximo, más preferiblemente de 10.000 como máximo, incluso más preferiblemente de 9.000 como máximo, lo más preferiblemente de 8.000 como máximo, en particular de 7.000 como máximo, más en particular de 6.000 como máximo, lo más en particular de 5.000 como máximo, por ejemplo de 4.000 como máximo, por ejemplo de 3.500 como máximo, por ejemplo de 3.000 como máximo, por ejemplo de 2.500 como máximo, por ejemplo de 2.200 Da como máximo.

En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un WPU teórico de al menos 250, más preferiblemente al menos 350, por ejemplo al menos 400, por ejemplo al menos 450, por ejemplo al menos 500 g/mol. En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un WPU teórico de 2.000 como máximo, más preferiblemente 1.600 como máximo, incluso más preferiblemente 1.400 como máximo, lo más preferiblemente 1.200 como máximo, en particular 1.000 como máximo, más en particular 900 como máximo, incluso más en particular 850 como máximo, lo más en particular 800 g/mol como máximo.

En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un WPU de al menos 250, más preferiblemente de al menos 350, por ejemplo al menos 400, por ejemplo al menos 450, por ejemplo al menos 500 g/mol. En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un WPU de 2.000 como máximo, más preferiblemente 1.600 como máximo, incluso más preferiblemente 1.400 como máximo, lo más preferiblemente 1.200 como máximo, en particular 1.000 como máximo, más en particular 900 como máximo, incluso más en particular 850 como máximo, lo más en particular 800 g/mol como máximo.

En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicho poliéster tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos -70°C , más preferiblemente de al menos -50°C , incluso más preferiblemente de al menos -30°C , incluso más preferiblemente de al menos -20°C , lo más preferiblemente de al menos -10°C , en particular de al menos 0°C , más en particular de al menos 10°C , incluso más en particular de al menos 20°C . En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de 120 como máximo, más preferiblemente de 110 como máximo, incluso más preferiblemente de 100 como máximo, más preferiblemente de 90 como máximo, en particular de 80 como máximo, más en particular de 75 como máximo, lo más en particular de 70 como máximo, por ejemplo de 60 como máximo, por ejemplo de 50°C como máximo.

En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una temperatura de fusión (T_m) de al menos 30°C , más preferiblemente de al menos 40°C , más preferiblemente de al menos 50°C , lo más preferiblemente de al menos 60°C . En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una temperatura de fusión (T_m) de 200 como máximo, más preferiblemente 180 como máximo, incluso más preferiblemente 160 como máximo, incluso más preferiblemente 140 como máximo, lo más preferiblemente 120 como máximo, en particular 100°C como máximo.

En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una temperatura de cristalización (T_c) de al menos 30, más preferiblemente de al menos 40 °C. En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una temperatura de cristalización (T_c) de 200 como máximo, más preferiblemente de 180 como máximo, incluso más preferiblemente de 160 como máximo, incluso más preferiblemente de 140 como máximo, lo más preferiblemente 120 como máximo, en particular 100 como máximo.

En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una entalpía de fusión (ΔH_m) de al menos 35, más preferiblemente de al menos 38, incluso más preferiblemente de al menos 40, lo más preferiblemente de al menos 50, en particular de al menos 60 J/g. En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una entalpía de fusión (ΔH_m) de 400 como máximo, más preferiblemente de 300 como máximo, lo más preferiblemente de 260 como máximo, en particular de 240 como máximo, más en particular de 220 como máximo, lo más en particular de 200 como máximo, por ejemplo de 180 como máximo, por ejemplo de 160 como máximo, por ejemplo de 140 como máximo, por ejemplo de 130 J/g como máximo. La entalpía de fusión (ΔH_m) se mide utilizando DSC como se describe en el presente documento.

En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un índice de acidez (AV) de 250 como máximo, más preferiblemente de 200 como máximo, incluso más preferiblemente de 150 como máximo, lo más preferiblemente de 100 como máximo, en particular de 90 como máximo, más en particular de 80 como máximo, lo más en particular de 70 como máximo, por ejemplo de 65 como máximo, por ejemplo de 60 como máximo, por ejemplo de 50 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado como máximo. En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un índice de acidez (AV) de al menos 0,1, más preferiblemente de al menos 0,5, incluso más preferiblemente de al menos 1, lo más preferiblemente de al menos 2, en particular de al menos 2,5, más en particular de al menos 3, lo más en particular de al menos 4, por ejemplo de al menos 5, por ejemplo de al menos 8, por ejemplo de al menos 10, por ejemplo de al menos 15 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado. Preferiblemente, el índice de acidez (AV) de la resina de poliéster insaturado cristalino que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como insaturaciones etilénicas de ácido 2-butenodioico varía de 0,1 a 60 mg KOH/g de resina de poliéster insaturado cristalina que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico. Preferiblemente, el índice de acidez (AV) de la resina de poliéster insaturado cristalina que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico es 5 mg KOH/g como máximo, más preferiblemente como máximo 2 mg KOH/g de resina de poliéster insaturado cristalina que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.

En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un índice de hidroxilo (OHV) de 250 como máximo, más preferiblemente 200 como máximo, incluso más preferiblemente 150 como máximo, lo más preferiblemente 100 como máximo, en particular 90 como máximo, más en particular 80 como máximo, lo más en particular 70 como máximo, por ejemplo 65 como máximo, por ejemplo 60 como máximo, por ejemplo, como máximo, 50 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico. En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un índice de hidroxilo (OHV) de al menos 0,1, más preferiblemente al menos 0,5, incluso más preferiblemente al menos 1, lo más preferiblemente al menos 2, en particular al menos 2,5, más en particular al menos 3, lo más en particular al menos 4, por ejemplo al menos 5, por ejemplo al menos 8, por ejemplo al menos 10, por ejemplo al menos 15 mg de KOH/g de resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico. Preferiblemente, el índice de hidroxilo (OHV) de la resina de poliéster insaturado cristalina que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico, sea cristalina varía de 0,1 a 70 mg KOH/g de resina de poliéster insaturado cristalina que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.

En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina,

dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una viscosidad de al menos 0,001, más preferiblemente de al menos 0,01, incluso más preferiblemente de al menos 0,1 Pa·s. En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una viscosidad de 100 como máximo, más preferiblemente de 50 como máximo, incluso más preferiblemente de 30 como máximo, lo más preferiblemente de 25 como máximo, en particular de 15 como máximo, más en particular de 10 como máximo, lo más en particular de 5 Pa·s como máximo. En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico, sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente una viscosidad en el intervalo de 0,1 a 5 Pa·s.

En el caso de que la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un M_n de al menos 800, más preferiblemente de al menos 1.000, incluso más preferiblemente de al menos 1.500, lo más preferiblemente de al menos 1.800, en particular de al menos 2.000, más en particular de al menos 2.500, lo más en particular de al menos 3.000, por ejemplo de al menos 3.500, por ejemplo de al menos 4.000, por ejemplo de al menos 5.000. En el caso de que la resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico sea cristalina, dicha resina de poliéster tiene preferiblemente un M_n de 20.000 como máximo, más preferiblemente de 10.000 como máximo, incluso más preferiblemente de 9.000 como máximo, lo más preferiblemente de 8.000 como máximo, en particular de 7.000 como máximo, más en particular de 6.000 como máximo, lo más en particular de 5.000 como máximo, por ejemplo de 4.000 como máximo, por ejemplo de 3.500 como máximo, por ejemplo de 3.000 como máximo, por ejemplo de 2.500 como máximo, por ejemplo de 2.200 Da como máximo.

La cristalinidad de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas tales como insaturaciones etilénicas diácidas tales como las insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico, se puede introducir usando uno o más de los siguientes diácidos: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico o ácido dodecanodioico, y/o uno o más de los siguientes dioles: etilenglicol, hexanodiol, butanodiol en la síntesis de dichas resinas de resina de poliéster insaturado.

Todos los elementos preferidos y las realizaciones presentadas en el presente documento para la UR y/o para una cualquiera de las resinas abarcadas por la definición de la UR se aplican igualmente entre sí.

En la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención, la VFUR o VFURC puede combinarse con otros agentes de curado adecuados para curar resinas insaturadas que comprenden insaturaciones etilénicas que son conocidas por el experto como acrilatos, metacrilatos, vinilamidas, éteres de alquilo, ésteres de alquino, amidas de alquino, aminas de alquino, éteres de propargilo, ésteres de propargilo, itaconatos, enaminas, tioles, alilos y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención comprende además un iniciador de radicales; más preferiblemente la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención comprende además un iniciador de radicales y opcionalmente un acelerante y/o un co-acelerante y/o un inhibidor.

El iniciador de radicales, acelerante, co-acelerante y el inhibidor se discuten separadamente en el presente documento.

La composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención puede comprender opcionalmente adicionalmente además los aditivos habituales, tales como por ejemplo ceras, pigmentos, cargas, agentes de desgasificación, agentes de flujo (lisura), agentes mejoradores del aspecto o estabilizantes (de la luz). Debe observarse que ninguno de estos aditivos habituales se considera que son compuestos de metales 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/u óxido de cromo. Los pigmentos orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos azo. Las cargas adecuadas incluyen, por ejemplo, óxidos metálicos, silicatos, carbonatos y sulfatos. Los estabilizantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes primarios y/o secundarios y estabilizantes de UV, por ejemplo quinonas, compuestos fenólicos (estéricamente impedidos), fosfonitos, fosfitos, tioéteres y HALS (estabilizantes de la luz basados en aminas impedidas). Ejemplos de agentes de desgasificación adecuados incluyen bisbenzoato de ciclohexano-dimetanol, benzoína y derivados de benzoína tales como, por ejemplo, los descritos en el documento WO02/50194, cuyos pasajes pertinentes se incorporan, en el presente documento, por referencia. Ejemplos de agentes de flujo incluyen Byk® 361 N y Resiflow® PV-5. Otros aditivos, tales como los aditivos para mejorar la tribo-cargabilidad se pueden añadir también, así como agentes de nucleación pueden estar presentes en la composición de la invención para facilitar la cristalización de la VFUR y/o de la VFURC y/o de la UR cristalina.

La composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención puede curarse mediante calor (composición termoendurecible de revestimiento en polvo termocurable) y/o radiación (composición

termoendurecible de revestimiento en polvo curable por radiación). Preferiblemente, la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es termocurable. El termocurado tiene la ventaja de que no requiere el uso de equipo adicional y bastante costoso, por ejemplo el equipo que genera luz UV o electrones acelerados y en sólo una etapa que implica calentamiento de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo, esta última se funde y se cura sobre un sustrato. En contraste con ello, una composición termoendurecible de revestimiento en polvo que requiere curado por radiación, el curado de dicha composición requiere dos etapas, una para fundir (etapa de calentamiento) y otra para curar (curado por radiación típicamente inducida por irradiación con luz UV o con haz de electrones). El termocurado es en particular deseable para revestir objetos en 3D.

Las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención se pueden preparar mezclando los componentes pesados por separado en un premezclador, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en una amasadora, preferiblemente en una extrusora para obtener un producto extruido, enfriar el producto extruido obtenido hasta que se solidifique y moler en gránulos o escamas que se trituren adicionalmente para reducir el tamaño de las partículas seguido de una clasificación apropiada para obtener una composición de revestimiento en polvo del tamaño de las partículas correcto.

Alternativamente, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención pueden prepararse mezclando la VFUR y/o la VFURC pesados por separado con la UR en un premezclador, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en una amasadora, preferiblemente en una extrusora para obtener un producto extruido, enfriar el producto extruido obtenido hasta que se solidifique y triturarlo en gránulos o escamas que se trituren adicionalmente para reducir el tamaño de las partículas. Posteriormente, mezclar el resto de los componentes pesados por separado y el producto extruido de la VFUR y/o la VFURC con la UR, en un premezclador, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en una amasadora, preferiblemente en una extrusora para obtener un producto extruido, enfriar el producto extruido obtenido hasta que se solidifique y triturarlo en gránulos o escamas que se trituren adicionalmente para reducir el tamaño de las partículas seguido de una clasificación apropiada para obtener una composición de revestimiento en polvo del correcto tamaño de las partículas.

Preferiblemente, la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- a. mezclar los componentes de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo para obtener una premezcla;
- b. calentar la premezcla, preferiblemente en una extrusora, para obtener un producto extruido;
- c. enfriar el producto extruido para obtener un producto extruido solidificado; y
- d. triturar el producto extruido solidificado en partículas más pequeñas para obtener la composición termoendurecible de revestimiento en polvo.

Preferiblemente, la premezcla se calienta a una temperatura de al menos 5 °C, más preferiblemente al menos 10 °C por debajo de la temperatura a la que se pretende curar la composición de revestimiento en polvo. Si la premezcla se calienta en una extrusora, se prefiere usar un control de temperatura para evitar temperaturas demasiado altas que podrían conducir al curado de la composición de la invención en la extrusora.

Preferiblemente, la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas de:

- a. mezclar la VFUR y/o la VFURC con la UR para obtener una premezcla 1;
- b. calentar la premezcla 1, preferiblemente en una extrusora, para obtener un producto extruido de la VFUR y/o la VFURC con la UR, a saber, el producto extruido 1;
- c. enfriar el producto extruido 1 para obtener un producto extruido solidificado 1; y
- d. triturar el producto extruido solidificado 1 en partículas más pequeñas para obtener una mezcla de VFUR y/o VFURC con la UR, a saber, la mezcla 1; y
- e. mezclar el resto de los componentes de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo con la mezcla 1, para obtener una premezcla 2;
- f. calentar la premezcla 2, preferiblemente en una extrusora, para obtener un producto extruido 2;
- g. enfriar el producto extruido 2 para obtener un producto extruido solidificado 2; y
- h. triturar el producto extruido solidificado 2 en partículas más pequeñas para obtener la composición termoendurecible de revestimiento en polvo.

Preferiblemente, la premezcla 1 y/o 2 es/son calentadas a una temperatura de al menos 5, más preferiblemente al menos 10 °C por debajo de la temperatura a la que se pretende curar la composición termoendurecible de revestimiento en polvo. Si la premezcla 1 y/o 2 es/son calentadas en una extrusora, se prefiere utilizar un control de temperatura para evitar temperaturas demasiado altas que podrían conducir al curado de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención en la extrusora.

La composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención puede ser un sistema de un componente (1K), pero también puede ser un sistema de dos componentes (2K). Preferiblemente, la composición de la invención es un sistema de un componente (1K). Con "sistema de un componente", también denominado sistema 1K, se entiende que todos los componentes (reactivos) de la composición termoendurecible de revestimiento en

polvo forman parte de un polvo. En un sistema de dos componentes, también denominado sistema 2K, una composición termoendurecible de revestimiento en polvo está compuesta por al menos dos polvos diferentes con diferentes composiciones químicas, lo que mantiene los componentes reactivos separados físicamente. Los al menos dos polvos diferentes pueden mezclarse en una mezcla física antes de poner la composición de la invención en un recipiente de almacenamiento o pueden mezclarse justo antes de aplicar el sistema 2K a un sustrato para permitir que tenga lugar una reacción de curado. Las composiciones de los al menos dos polvos diferentes en el sistema 2K se seleccionan normalmente de modo que cada polvo contiene un ingrediente que se necesita para el curado pero que está ausente del otro polvo o polvos. Esta separación permite la preparación de la composición del polvo individual en un estado calentado (tal como por mezclado en estado fundido) sin la iniciación de la reacción de curado.

Iniciadores de radicales y composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención.

El iniciador de radicales puede ser cualquier iniciador de radicales conocido por el experto en la técnica. Ejemplos de iniciadores de radicales incluyen pero no se limitan a compuestos azo tales como, por ejemplo, azo-isobutironitrilo (AIBN), 1,1'-azobis(ciclohexanonitrilo), 1,1'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), compuestos lábiles C-C tales como, por ejemplo, benzopinacol, peróxidos y mezclas de los mismos.

Los iniciadores de radicales, por ejemplo peróxidos utilizados en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención, pueden ser cualquier iniciador de radicales conocido por el experto en la técnica por ser adecuado para usar en el curado por radicales de resinas insaturadas. Tales iniciadores de radicales, por ejemplo peróxidos, incluyen peróxidos orgánicos e inorgánicos, ya sean sólidos o líquidos (incluyendo peróxidos en un portador); también se puede aplicar el peróxido de hidrógeno.

Los iniciadores de radicales pueden ser de naturaleza monómera, oligómera o polímera; en consecuencia también los peróxidos pueden ser de naturaleza monómera, oligómera o polímera. Se puede encontrar una extensa serie de ejemplos de iniciadores radicales adecuados tales como los peróxidos, por ejemplo en el documento US 2002/0091214 A1, párrafo [0018], que se incorpora en el presente documento por referencia.

Preferiblemente, el iniciador de radicales es un peróxido orgánico o inorgánico, más preferiblemente el iniciador de radicales es un peróxido orgánico, lo más preferiblemente el iniciador de radicales se elige del grupo que consiste en peranhídridos, percarbonatos, perésteres y mezclas de los mismos, en particular el iniciador de radicales se selecciona del grupo que consiste en peranhídridos, perésteres y mezclas de los mismos, más en particular el iniciador de radicales es un peranhídrido, por ejemplo el iniciador de radicales se selecciona del grupo que consiste en peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de dilauroílo, peroxidicarbonato de di(4-t-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de dicetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, peroxibenzoato de ter-butilo (Trigonox® C) y mezclas de los mismos, por ejemplo, el iniciador de radicales se selecciona del grupo que consiste en peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peroxibenzoato de ter-butilo (Trigonox® C) y mezclas de los mismos; por ejemplo, el iniciador de radicales se selecciona del grupo que consiste en peróxido de benzoílo, peroxibenzoato de ter-butilo (Trigonox® C) y mezclas de los mismos, por ejemplo, el iniciador de radicales es peróxido de benzoílo.

Ejemplos de peróxidos orgánicos incluyen pero no se limitan a hidroperóxidos (que comprenden una estructura de fórmula ---O-O-H), peróxidos de cetona (que comprenden una estructura de fórmula $\text{H-O-O-(C-O-O-)}_n\text{H}$, $n \geq 1$), peroxicetales (que comprenden una estructura de fórmula $\text{(---OO-)}_2\text{C<...}$), peróxidos de dialquilo también conocidos como perésteres (que comprenden una estructura de fórmula ---OO---), peroxiésteres también conocidos como perésteres (que comprenden una estructura de fórmula ---O-O-C(=O)---), peróxidos de diacilo también conocidos como peranhídridos (que comprenden una estructura de fórmula $\text{---C(=O)-O-O-C(=O)---}$), alquiperoxicarbonatos también conocidos como monopercarbonatos (que comprenden una estructura de fórmula ---O-O-C(=O)-O---) y peroxidicarbonatos también conocidos como percarbonatos (que comprenden una estructura de fórmula $\text{---OC(=O)-O-O-C(=O)-O---}$).

Ejemplos de hidroperóxidos incluyen pero no se limitan a hidroperóxidos de alquilo terciario (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo) y otros hidroperóxidos (tales como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno). Ejemplos de una clase especial de hidroperóxidos formados por el grupo de peróxidos de cetona (también conocidos como peracetonas, que son un producto de adición de peróxido de hidrógeno y una cetona), son, por ejemplo, peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de metil-isobutil-cetona y peróxido de acetyl-acetona.

Ejemplos de peroxicetales incluyen pero no se limitan a 1,1-di(ter-butilperoxi)ciclohexano (Trigonox® 22), 1,1-di(ter-amilperoxi)ciclohexano (Trigonox® 122), 1,1-di(ter-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (Trigonox® 29) y mezclas de los mismos.

Ejemplos de perésteres incluyen pero no se limitan a diperésteres como 2,2-di(ter-butilperoxi)butano (Trigonox® D), 4,4-di(ter-butilperoxi)valerato de butilo (Trigonox® 17), los di-ter-butilperoxisopropil)benceno (Perkadox® 14S), 2,5-dimetil-2,5-di(ter-butilperoxi)hexano (Trigonox® 101) de por ejemplo monoperésteres como peróxido de dicumilo (Perkadox® BC-FF), peróxido de ter-butil-cumilo (Trigonox® T), peróxido de di-ter-butilo (Trigonox® B) o mezclas de los mismos.

Debe señalarse que Trigonox® y Perkadox® son marcas comerciales de Akzo Nobel.

Los perésteres de ejemplo incluyen pero no se limitan a peracetatos y perbenzoatos o, por ejemplo, peroxibenzoato de ter-butilo (Trigonox® C), peroxiacetato de ter-butilo (Trigonox® F-C50), peroxibenzoato de ter-amilo (Trigonox® 127), peroxiacetato de ter-amilo (Trigonox® 133-CK60), 2-etilhexanoato de ter-butilo (Trigonox® 21S), peroxi-dietilacetato de ter-butilo (Trigonox® 27), peroxi-pivalato de di-ter-butilo (Trigonox® 25-C75), peroxi-neoheptanoato de ter-butilo (Trigonox® 257-C75), peroxi-neodecanoato de cumilo (Trigonox® 99-C75), perlaurato de 2-etilhexilo o mezclas de los mismos.

5

Ejemplos de peranhídridos incluyen pero no se limitan a peróxido de benzoílo (BPO) y peróxido de lauroílo (disponible comercialmente como Laurox®), peróxido de didecanoílo (Perkadox® SE-10), peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoílo) (Trigonox® 36-C75) y mezclas de los mismos.

10

Ejemplos de percarbonatos incluyen pero no se limitan a carbonato de di-t-butilo y percarbonato de di-2-etilhexilo o monopercarbonatos. Los monopercarbonatos de ejemplo incluyen pero no se limitan a peroxi-2-etilhexilcarbonato de ter-butilo (Trigonox® 117), peroxi-isopropilcarbonato de ter-butilo (Trigonox® BPIC75), peroxi-2-etilhexilcarbonato de ter-amilo (Trigonox® 131) y mezclas de los mismos.

15

Naturalmente, también es posible utilizar mezclas de iniciadores de radicales, por ejemplo peróxidos, en la composición de revestimiento en polvo de la presente invención. También, el iniciador de radicales pueden ser peróxidos mixtos, es decir, peróxidos que contienen dos cualesquiera restos diferentes que llevan peróxido en una molécula.

20

Preferiblemente, la cantidad de iniciador de radicales en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es al menos 0,1, más preferiblemente es al menos 0,2, incluso más preferiblemente es al menos 0,3, lo más preferiblemente es al menos 0,4, en particular es al menos 0,5, más en particular es al menos 0,65, lo más en particular es al menos 0,7, por ejemplo es al menos 0,75, por ejemplo es al menos 0,8, por ejemplo es al menos 0,9, por ejemplo es al menos 1, por ejemplo es al menos 1,2, por ejemplo es al menos 1,5, por ejemplo es al menos 2 ppc. La cantidad de iniciador de radicales en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es, preferiblemente, 10 como máximo, más preferiblemente 8 como máximo, incluso más preferiblemente 7 como máximo, incluso más preferiblemente 6,8 ppc como máximo. La cantidad (ppc) del iniciador de radicales en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención se calcula sobre la cantidad total de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo y/o VFURC y resinas insaturadas normalizadas a 100 partes de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo y/o VFURC y resinas insaturadas.

25

30

Todos los elementos preferidos y las realizaciones presentadas en el presente documento para los iniciadores de radicales y/o para uno cualquiera de los iniciadores de radicales abarcados por la definición del iniciador de radicales, es decir, peróxidos, tipos de peróxidos aplican igualmente entre sí.

Acelerantes, co-acelerantes y composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención

En el caso de que la reactividad de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo sea demasiado baja, se pueden añadir uno o más acelerantes a la composición termoendurecible de revestimiento en polvo.

35

El acelerante puede elegirse entre el grupo de aminas preferiblemente aminas terciarias o aminas aromáticas: diaminas, poliaminas, acetoacetamidas, sales de amonio, compuestos de metales de transición o mezclas de los mismos. Hay algunas combinaciones preferidas de iniciador y acelerante, como se explica a continuación.

40

Si un iniciador de radicales es un peróxido que comprende una estructura de fórmula $\dots\text{C}(=\text{O})\text{OO}\dots$ (un peréster, percarbonato, incluyendo peroxipolicarbonato, peranhídrido, peroxiácidos y similares), entonces como acelerante puede usarse, preferiblemente, una amina aromática terciaria o un compuesto de metal de transición, este último opcionalmente en combinación con un co-acelerante.

Si un iniciador de radicales es un peróxido que comprende una estructura de fórmula $\dots\text{O-OH}$ (hidroperóxidos, incluyendo peretonas y similares), entonces como acelerante se puede usar preferiblemente un metal de transición, opcionalmente en combinación con un co-acelerante.

45

Si un iniciador de radicales es un peróxido que comprende una estructura de fórmula $\dots\text{O-O}\dots$ (perésteres y similares) entonces como acelerante se usa preferiblemente un metal de transición, preferiblemente en combinación con un co-acelerante.

50

Los acelerantes de aminas aromáticas terciarias adecuados incluyen N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina; toluidinas y xilidinas tales como N,N-di-isopropanol para toluidina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis(2-hidroxietil)xilidina, N,N-dimetilnaftilamina, N,N-dimetil-toluidina y N,N-dimetilamino-benzoato de etilo.

55

También, el acelerante puede elegirse del grupo de compuestos de metales de transición de metales de transición con números atómicos desde o igual a 21 hasta o igual a 79. En química y física, el número atómico (también conocido como número de protones) es el número de protones que se encuentran en el núcleo de un átomo. Tradicionalmente se representa por el símbolo Z. El número atómico identifica de forma única un elemento químico. En un átomo de carga neutra, el número atómico es igual al número de electrones. Ejemplos de compuestos de

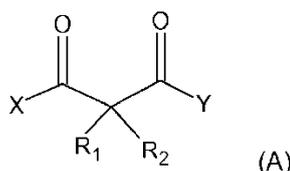
metal de transición adecuados son los de los siguientes metales de transición: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo y W; preferiblemente Mn, Fe, Co y Cu, más preferiblemente Mn, Fe y Cu.

5 Los compuestos de metal de transición se eligen preferiblemente del grupo de sales de metales de transición o complejos o mezclas de las mismas, preferiblemente del grupo de sales o complejos metálicos orgánicos, lo más preferiblemente de sales metálicas de ácidos orgánicos o derivados de las mismas, por ejemplo carboxilatos de metal de transición o acetoacetatos de metal de transición, por ejemplo etilhexanoato de metal de transición. Si se utiliza un compuesto de cobre, puede estar, por ejemplo, en forma de una sal de Cu^+ o una sal de Cu^{2+} . Si se utiliza un compuesto de manganeso, puede estar por ejemplo en forma de una sal Mn^{2+} o una sal Mn^{3+} . Si se utiliza un compuesto de cobalto, puede estar, por ejemplo, en forma de una sal de Co^{2+} .

10 Dependiendo de la reactividad del compuesto del metal de transición, la reactividad del sistema de iniciación se puede mejorar usando un co-acelerante (co-catalizador).

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

El compuesto 1,3-dioxo es preferiblemente un compuesto 1,3-dioxo que tiene la siguiente fórmula (A):



15 en donde X,Y = H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, alquilarilo, arilalquilo, parte de una cadena de resina, OR_3 , NR_3R_4 ; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden representar cada uno de ellos, individualmente, hidrógeno (H) o un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, que cada uno opcionalmente puede contener uno o más heteroátomos (p. ej., átomos de oxígeno, fósforo, nitrógeno o azufre) y/o sustituyentes; un anillo puede estar presente entre R_1 y R_2 , R_1 y R_3 , y/o entre R_2 y R_4 ; R_3 y/o R_4 pueden ser parte de una cadena polimérica, pueden estar unidos a una cadena polimérica o pueden contener un grupo polimerizable. Preferiblemente, X y/o Y son/es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ y/o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$. Más preferiblemente, X y/o Y son/es un grupo metilo. Preferiblemente, el compuesto 1,3-dioxo es acetilacetona. El compuesto 1,3-dioxo puede ser una resina o puede ser polimerizable.

20

Otros ejemplos de compuestos 1,3-dioxo incluyen 1,3-dicetonas, 1,3-dialdehídos, 1,3-cetoaldehídos, 1,3-cetoésteres y 1,3-cetoamidas.

25 Ejemplos de co-acelerantes bases adecuados son bases orgánicas o bases inorgánicas. Las bases inorgánicas son, por ejemplo, compuestos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos. La base orgánica es preferiblemente un compuesto que contiene nitrógeno, preferiblemente una amina.

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

30

Preferiblemente, la cantidad de acelerante en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es de al menos 0,000003, más preferiblemente de al menos 0,00003, incluso más preferiblemente de al menos 0,0003, lo más preferiblemente es de al menos 0,003, en particular es de al menos 0,03, más en particular es al menos 0,1, lo más en particular es al menos 0,2, por ejemplo es al menos 0,3, por ejemplo es al menos 0,4, por ejemplo es al menos 0,5, por ejemplo es al menos 0,8, por ejemplo es al menos 1,0, por ejemplo es al menos 1,5, por ejemplo es al menos 2 ppc. La cantidad de acelerante en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente 10 como máximo, más preferiblemente 8 como máximo, incluso más preferiblemente 7 como máximo, lo más preferiblemente 6 como máximo, en particular 5 ppc como máximo, más en particular 4 como máximo, lo más en particular 3 ppc como máximo. La cantidad (ppc) del acelerante en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención se calcula sobre la cantidad total de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo y/o VFURC y resinas insaturadas normalizadas a 100 partes de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo y/o VFURC y resinas insaturadas.

35

40

Preferiblemente, la cantidad de co-acelerante en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es al menos 0,000003, más preferiblemente es al menos 0,00003, incluso más preferiblemente es al menos 0,0003, lo más preferiblemente es al menos 0,003, en particular es al menos 0,03, más en particular es al menos 0,1, lo más en particular es al menos 0,2, por ejemplo es al menos 0,3, por ejemplo es al menos 0,4, por ejemplo es al menos 0,5, por ejemplo es al menos 0,8, por ejemplo es al menos 1,0, por ejemplo es al menos 1,5, por ejemplo es al menos 2 ppc. La cantidad de co-acelerante la cantidad de co-acelerante en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente 10 como máximo, más preferiblemente 8 como máximo, incluso más preferiblemente 7 como máximo, lo más preferiblemente 6 como máximo, en particular 5 ppc como máximo, más en particular 4 como máximo, lo más en particular 3 ppc como

45

50

máximo. La cantidad (ppc) del co-acelerante en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención se calcula sobre la cantidad total de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo y/o VFURC y resinas insaturadas normalizadas a 100 partes de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo y/o VFURC y resinas insaturadas.

5 Inhibidores y composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención

En el caso de que la reactividad de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo sea demasiado alta, se pueden añadir uno o más inhibidores a la composición termoendurecible de revestimiento en polvo. Alternativamente, el inhibidor puede añadirse durante la síntesis de la VFUR y/o la de la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas. El inhibidor se puede añadir también durante la preparación de la VFURC.

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

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

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

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

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

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

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

También es posible utilizar 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 se usan hidroquinonas como inhibidores.

- 30 Preferiblemente, la cantidad de inhibidor en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es al menos 0,0001, más preferiblemente es al menos 0,0005, incluso más preferiblemente es al menos 0,0010, lo más preferiblemente es al menos 0,0025, en particular es al menos 0,0050, más en particular es al menos 0,010, lo más en particular es al menos 0,020, por ejemplo es al menos 0,030, por ejemplo es al menos 0,040, por ejemplo es al menos 0,050, por ejemplo es al menos 0,060, por ejemplo es al menos 0,070, por ejemplo es al menos 0,080, por ejemplo es al menos 0,100 ppc. La cantidad de inhibidor en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente 10 como máximo, más preferiblemente 5 como máximo, incluso más preferiblemente 2 como máximo, lo más preferiblemente 1 como máximo, en particular 0,75 ppc como máximo, más en particular 0,50 como máximo, lo más en particular 0,25 ppc como máximo. La cantidad (ppc) del inhibidor en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención se calcula sobre la cantidad total de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo y/o VFURC y resinas insaturadas normalizadas a 100 partes de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo y/o VFURC y resinas insaturadas.

- 40 La combinación de iniciador o iniciadores de radicales y opcionalmente inhibidor o inhibidores y/o acelerante o acelerantes, opcionalmente en combinación con co-acelerante o co-acelerantes, en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo adecuada para su uso en la composición de revestimiento en polvo de la presente invención, puede ser fácilmente determinada por el experto en la técnica.

- 45 Pueden combinarse cualquier característica o combinación de características preferidas o combinación de intervalos preferidos descritos en la invención y con respecto a las resinas de uretano funcionalizadas con vinilo, a los procedimientos para su fabricación, a composiciones de resina de uretano funcionalizadas con vinilo, a procedimientos para su fabricación, a composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo y a sus componentes, y a los procedimientos para su fabricación.

50 Procedimientos para revestir un artículo con la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención

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

- a. aplicar una composición termoendurecible de revestimiento en polvo según la invención, a un sustrato;

b. calentar el sustrato.

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

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

10 La temperatura, a la que se curan las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención, está preferiblemente en el intervalo de 80 a 225 °C, más preferiblemente en el intervalo de 80 a 150 °C, incluso más preferiblemente de 80 a 140 °C, lo más preferiblemente de 80 a 130 °C, en particular de 90 a 130 °C, más en particular de 100 a 130 °C. Preferiblemente, la temperatura a la que se curan las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención es preferiblemente 160 como máximo, más preferiblemente 150 como máximo, incluso más preferiblemente 140 como máximo, lo más preferiblemente 130 como máximo, lo más preferiblemente 120 como máximo, en particular 110 como máximo, más en particular 100 °C como máximo.

15 Preferiblemente, la temperatura a la que las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención se curan, es preferiblemente al menos 60, más preferiblemente al menos 70, incluso más preferiblemente al menos 75, lo más preferiblemente al menos 80, lo más preferiblemente al menos 85, en particular al menos 90, más en particular al menos 100 °C.

20 El tiempo de curado de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención es 60 min como máximo, más preferiblemente es 45 min como máximo, incluso más preferiblemente es 30 min como máximo, lo más preferiblemente es 20 min como máximo, en particular es 10 min como máximo, más en particular es 5 min como máximo.

Preferiblemente, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención son termocurados térmicamente a una temperatura en el intervalo de 80-150 °C durante un tiempo en el intervalo de 5-30 min.

25 La composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es particularmente muy adecuada para su uso en un procedimiento de revestimiento de polvo en molde con el fin de obtener un objeto moldeado revestido de polvo. El revestimiento de polvo en molde es una técnica conocida para la decoración o imprimación de la superficie de un artículo moldeado formado en un molde de troquel coincidente bajo calor y presión. La composición termoendurecible de revestimiento en polvo después de su aplicación a la pared caliente del molde, es deseable que fluya bien y se endurezca rápidamente tras el curado por calor y/o radiación, así como que proporcione al mismo tiempo un revestimiento de polvo con buen aspecto.

30

La composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención es en particular adecuada cuando se desea una baja temperatura de curado para curar dicha composición. La razón es que si la temperatura necesaria para curar una composición termoendurecible de revestimiento en polvo es demasiado alta (por ejemplo a una temperatura de alrededor de 160 °C o superior), el molde, debido a la limitada resistencia térmica del material compuesto del que está fabricado, puede tener una vida útil bastante limitada y no rentable. Por lo tanto, al usar la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención, la temperatura de curado se puede disminuir (por ejemplo hasta una temperatura entre 80 °C y 150 °C) y la vida útil del molde puede alargarse sustancialmente, proporcionando de este modo una sustancial ventaja económica y medioambiental. En un procedimiento de revestimiento de polvo en molde, se aplica primero una composición de revestimiento en polvo termoendurecible, por ejemplo mediante pulverización electrostática a la pared interior de un molde habitualmente (aunque no necesariamente) precalentado (generalmente las temperaturas están entre 75 °C y 200 °C, típicamente las temperaturas están entre 100 °C y 160 °C). La composición termoendurecible de revestimiento en polvo se funde debido al calor del molde y coalesce sobre la superficie del molde para producir una capa uniforme y continua. El compuesto de relleno que constituye la masa del artículo acabado se inserta entonces en el molde y se moldea. Se puede poner un compuesto de relleno en el molde según técnicas conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo, técnicas de procedimiento tales como SMC (compuesto de moldeo en hojas), BMC (compuesto de moldeo en masa), RTM ligero (Moldeo por Transferencia de Resina, Infusión en Vacío (VI) o HLU estándar (disposición a mano) o SU (rociado). El compuesto de relleno puede ser, por ejemplo, una resina termoplástica o duroplástica reforzada con fibra (de vidrio) (por ejemplo, una resina de compuesto de moldeo en hojas de Resinas de Material Compuesto DSM). Posteriormente, calentamiento y/o radiación se aplican para efectuar el curado de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo y también se puede usar para efectuar el curado del compuesto de relleno. El calentamiento puede aplicarse de varias maneras, por ejemplo, se puede hacer circular aire caliente sobre la composición de revestimiento en polvo y/o el compuesto de relleno; y/o puede irradiarse luz infrarroja sobre la composición de revestimiento en polvo y/o el compuesto de relleno; y/o el molde se puede calentar. Cuando el curado de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo y el de la resina de relleno han avanzado suficientemente, y el revestimiento del polvo formado entonces y las resinas de relleno son integrales, se abre el molde y se retira el moldeo y se obtiene el artículo moldeado revestido con un revestimiento de material en polvo. Preferiblemente, las resinas de revestimiento y de relleno están reticuladas a través de la interfaz entre ellas para maximizar la adhesión.

35

40

45

50

55

Por lo tanto, en otro aspecto, la invención se refiere también a un procedimiento para fabricar un artículo revestido que comprende las etapas de:

- aplicar, a la pared interior de un molde, una composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención;
- 5 - Introducir posteriormente un compuesto de relleno en el molde para que dicho compuesto de relleno forme un artículo, dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en artículos que comprenden componentes termosensibles y artículos que comprenden componentes no termosensibles y artículos que comprenden una combinación de componentes termosensibles y no termosensibles;
- 10 - calentar y/o irradiar la composición termoendurecible de revestimiento en polvo y opcionalmente también el compuesto de relleno para obtener el artículo revestido.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de un artículo parcialmente o completamente revestido, que comprende las etapas de:

- aplicar una composición según la invención a la superficie interior de una parte que cubre el molde o la totalidad del molde de dicha superficie del molde; y
- 15 - colocar, posteriormente, un compuesto de relleno en el molde; y
- calentar la composición; y
- calentar, opcionalmente, el compuesto de relleno;
- aplicar, opcionalmente, presión al molde; y
- 20 - mantener el calor y, opcionalmente, presión durante un período de tiempo suficiente para obtener un artículo intacto y parcialmente o completamente revestido.

En el contexto de la invención, los dos procedimientos anteriores se referirán, en el presente documento, como el "procedimiento PIMC" (PIMC significa "Revestimiento de polvo en Molde").

La etapa de calentamiento y/o irradiación de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención se puede hacer en varias "veces" en el procedimiento, por ejemplo la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención se puede calentar y/o irradiar tras la aplicación al molde y/o la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención pueden calentarse y/o irradiarse tras la aplicación de dicha composición al molde.

De manera similar, el calentamiento opcional del compuesto de relleno puede hacerse tras la entrada del compuesto de relleno en el molde y/o después de la entrada del compuesto de relleno en el molde. Si el calentamiento del molde es el procedimiento elegido, el calentamiento del molde puede realizarse antes, durante y/o después de aplicar, a la pared interior del molde, la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención.

Un revestimiento de polvo en molde se debe distinguir de un procedimiento de revestimiento después del moldeo, en donde el artículo se forma en el molde antes de que se introduzca una composición de revestimiento en el molde. También se debe distinguir de las operaciones de revestimiento en polvo convencionales en las que el artículo se forma en el molde y sólo después de la liberación del molde revestido con un revestimiento en polvo.

En general, es difícil revestir un artículo ya moldeado ya que la superficie de dicho artículo moldeado puede contener poros abiertos, lo que puede causar formación de ampollas durante el termocurado del revestimiento. Además, el artículo moldeado contiene agentes de desmoldeo, tales como estearato de magnesio, en la superficie del artículo que puede conducir a defectos superficiales de revestimiento como cráteres y a una mediocre adherencia del revestimiento a la superficie del artículo.

También diferentes de un procedimiento de revestimiento de polvo en molde son los procedimientos de revestimiento con capa de gel y de revestimiento con líquido en molde, en donde se aplica, a la pared interior de un molde precalentado, una composición de revestimiento líquida. Los procedimientos de revestimiento de capa de gel o de líquido en molde tienen una serie de desventajas. Por ejemplo, las composiciones de capa de gel o de revestimiento líquidas son difíciles de aplicar uniformemente a la pared interior del molde y el exceso de pulverización de tales composiciones de revestimiento necesita ser recogido y eliminado. Además, los disolventes o monómeros líquidos en las composiciones de revestimiento con gel o líquidas tienden a evaporarse cuando se pulverizan sobre el molde precalentado, cambiando de este modo la formulación de revestimiento, creando burbujas y otras irregularidades en el revestimiento y haciendo necesario contener y recoger el vapor de los ingredientes volátiles. También, las capas de gel contienen habitualmente estireno, que es un disolvente reactivo bajo las reglas de salud y de seguridad.

Cuando se funden objetos grandes, como por ejemplo palas de molinos de viento, embarcaciones y partes de embarcaciones, partes de automóviles tales como deflectores del viento, campanas, alerones de tapa de maletero, tuberías, piezas de construcción, etc., no se prefiere un molde metálico (ya que un molde metálico es demasiado grande o de fabricación muy poco económica) y, por lo tanto, habitualmente se utiliza un molde compuesto. En un molde compuesto, para facilitar la obtención de una capa de composición termoendurecible de revestimiento en polvo homogénea sobre el molde, el molde compuesto puede ser conductor si dicha composición se aplica utilizando técnicas electrostáticas (pulverización) y/o el molde puede precalentarse.

En otra realización, la invención se refiere a un artículo que puede obtenerse mediante el procedimiento PIMC.

En otra realización, la invención se refiere también al uso de una composición termoendurecible de revestimiento en polvo según la invención en un procedimiento como se ha definido anteriormente en el presente documento que proporciona un artículo moldeado parcial o completamente revestido.

- 5 En otra realización, la invención se refiere también al uso de una composición según la invención en un procedimiento de polvo en molde que proporciona un artículo moldeado parcial o completamente revestido.

En otra realización más, la invención se refiere al uso de un artículo que se puede obtener mediante el procedimiento de revestimiento de polvo en molde descrito anteriormente en el presente documento para aplicaciones en automoción (piezas de automóviles, máquinas agrícolas, estructuras de material compuesto, estructuras de material cerámico, etc.), aplicaciones marinas (embarcaciones, barcos), aplicaciones aeroespaciales (aviones, helicópteros, estructuras compuestas, estructuras cerámicas, etc.), aplicaciones médicas (articulaciones artificiales, mallas, hojas de tejido o de no tejido, bandas, cintas, tiras, cables, productos a modo de tubos para, p. ej., sustitución de ligamentos, estructuras de material compuesto, estructuras de material cerámico, etc.), aplicaciones de defensa (protección balística, protección corporal, chalecos antibalas, cascos balísticos, protección balística de vehículos, estructuras de material compuesto, estructuras de material cerámico, etc.), aplicaciones deportivas/recreativas (vallas, patines, monopatín, monopatín sobre nieve, cables de suspensión en paracaídas deportivos, parapentes, cometas, cables de cometas para deportes con cometas, equipo de escalada, estructuras de material compuesto, estructuras de material cerámico, etc.), aplicaciones arquitectónicas (ventanas, puertas, (seudo-)paredes, cables, etc.), aplicaciones de envasado, aplicaciones domésticas (electrodomésticos, aparatos de línea blanca, muebles, carcasas de ordenadores, etc.), aplicaciones de maquinaria (piezas de máquinas de manipulación de envases y botellas, piezas móviles de máquinas de tejer, cojinetes, engranajes, estructuras de material compuesto, estructuras cerámicas, carcasas de ordenadores, etc.), aplicaciones de envases, y aplicaciones de bobinas.

Otros aspectos y realizaciones de la invención

- 25 En otro aspecto, la invención se refiere a un artículo, por ejemplo, un sustrato, que tiene revestida y curada sobre él mismo una composición termoendurecible de revestimiento en polvo como se define en el presente documento. Preferiblemente, dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en artículos termosensibles y artículos no termosensibles; más preferiblemente dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en madera, por ejemplo, tablero de fibra de baja densidad, tablero de fibra de densidad media y tablero de fibra de alta densidad, plástico, material compuesto termoplástico, material compuesto termoendurecible, materiales compuestos reforzados con fibras, materiales sándwich, p. ej., materiales sándwich que comprenden núcleo de espuma sensible al calor, metal y combinaciones de los mismos.

Los artículos termosensibles, por ejemplo, sustratos termosensibles, incluyen artículos de plástico, artículos de madera, por ejemplo madera maciza, tales como por ejemplo: madera dura, madera blanda, madera contrachapada; chapa; tablero de partículas, tablero de fibras de baja densidad, tablero de fibra de densidad media y tablero de fibra de alta densidad, laminados de madera OSB (Tablero de Hebra Orientada), tableros de aglomerado y otros artículos en los que la madera es un componente importante, tales como, por ejemplo, artículos de madera cubiertos con hoja metálica, madera reconstituida, madera modificada con plástico, artículos de plástico o compuestos de madera y plástico (WPC); artículos con fibras celulósicas, por ejemplo, artículos de cartón o papel; textiles y artículos de cuero. Ejemplos de artículos de plástico incluyen composiciones a base de resina de poliéster insaturado, ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), resinas de melamina-formaldehído, policarbonato, polietileno, polipropileno, monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), olefina termoplástica (TPO), poliuretano (PU), óxido de polipropileno (PPO), óxido de polietileno (PEO), poli(tereftalato de etileno) y náilon, por ejemplo poliamida 6,6 y combinaciones de los mismos, por ejemplo policarbonato-ABS. Otros artículos termosensibles incluyen objetos que son una combinación de una pieza no termosensible tal como piezas metálicas con una pieza termosensible, tal como una cualquiera de las mencionadas anteriormente, por ejemplo manguera de plástico con partes de metal pesado, tiras, por ejemplo, marcos de aluminio con tiras de calor, etc.

Los mercados específicos de revestimiento de la madera en los que pueden usarse las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención incluyen muebles domésticos, tales como mesas, sillas, armarios, etc., muebles de dormitorio y baño, muebles de oficina, muebles contractuales tales como muebles escolares y para niños, muebles de hospital, muebles para restaurantes y hoteles, armarios y muebles de cocina, paneles (planos) para interiorismo, ventanas y puertas interiores y exteriores, marcos de ventanas y marcos de puertas exteriores, revestimientos exteriores e interiores y suelos de madera.

Los mercados específicos de revestimientos plásticos en los que se pueden usar composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención incluyen aplicaciones en automoción, tal como piezas de interior de automóviles, cubiertas de ruedas, parachoques, piezas bajo el capó, etc., suelos flexibles, artículos deportivos, cosméticos, aplicaciones visuales, tales como aparatos de televisión, carcasas de ordenador, teléfonos, etc., electrodomésticos y antenas parabólicas.

- 5 Ejemplos típicos de artículos no termosensibles incluyen vidrio, cerámica, material compuesto, tablero de fibrocemento, o metal, por ejemplo, artículos de aluminio, cobre o acero, por ejemplo acero al carbono, donde el principal componente de la aleación es el carbono. El acero al carbono contiene generalmente 0,2 y 1,5 % p/p de carbono basado en la composición total de la aleación y contiene a menudo otros componentes tales como
- 10 manganeso, cromo, níquel, molibdeno, cobre, tungsteno, cobalto o silicio, dependiendo de las propiedades deseadas del acero. El acero tiene propiedades similares al hierro si la cantidad de carbono no es demasiado alta, por ejemplo no más de 1,5 % p/p basada en la composición total de la aleación. El acero puede ser tratado superficialmente (tratamiento con zinc, fosfato de zinc o fosfato de hierro, etc.) o no tratado superficialmente.
- En otro aspecto, la invención se refiere a un revestimiento en polvo obtenido tras el curado parcial o completo de la
- 15 composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención. El revestimiento en polvo puede ser una imprimación, capa superior o un revestimiento intermedio.
- En otro aspecto, la invención se refiere al uso de una cualquiera de las composiciones según la invención para revestir total o parcialmente un artículo.
- En otra realización, la invención se refiere al uso de una cualquiera de las composiciones de la invención para
- 20 revestir un artículo termosensible, preferiblemente madera, por ejemplo, tablero de fibra de baja densidad, tablero de fibra de densidad media y tablero de fibra de alta densidad, plástico, etc., o combinaciones de los mismos.
- En otro aspecto, la invención se refiere a un artículo que está revestido total o parcialmente con una cualquiera de las composiciones de la invención.
- En una realización de la invención, el sustrato es un sustrato no termosensible, por ejemplo vidrio, cerámica, tablero
- 25 de fibrocemento, o metal, por ejemplo aluminio, cobre o acero, preferiblemente metal.
- En otra realización más, la invención proporciona un uso de la composición de la invención para revestir un artículo termosensible tal como se define, en el presente documento, y/o un artículo no termosensible como se define en el presente documento.
- En otra realización más, la invención proporciona un uso de las composiciones termoendurecibles de revestimiento
- 30 en polvo de la invención para revestir un artículo en donde el artículo es un artículo termosensible, por ejemplo madera, tal como tablero de fibras de baja densidad, tablero de fibras de densidad media y tablero de fibras de alta densidad, plástico y combinaciones de los mismos.
- En otra realización más, la invención proporciona un uso de las composiciones termoendurecibles de revestimiento
- 35 en polvo de la invención para revestir un artículo en donde el artículo es un artículo no termosensible, por ejemplo, tablero de fibra de vidrio, cerámica, o metal, por ejemplo, artículos de aluminio, cobre o acero, por ejemplo acero al carbono.
- En otra realización más, la invención proporciona un uso de las composiciones termoendurecibles de revestimiento
- 40 en polvo de la invención para revestir un artículo en donde el artículo es un artículo termosensible, por ejemplo madera, tal como tablero de fibras de baja densidad, tablero de fibras de densidad media, tablero de fibras de alta densidad, plástico y combinaciones de los mismos, y también para revestir un artículo en donde el artículo es un artículo no termosensible, por ejemplo vidrio, cerámica, material compuesto, tablero de fibrocemento, o metal, por ejemplo artículos de aluminio, cobre o acero, por ejemplo acero al carbono.
- En otro aspecto, la invención proporciona un uso de:
- una resina de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) como se define en el presente documento;
 - o
 - una composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) como se define en el presente documento; o
 - una composición termoendurecible de revestimiento en polvo según se define en el presente documento; o
 - un artículo como se define en el presente documento;
- 45 en revestimientos en polvo, revestimientos de polvo en molde, impresión en 3D, aplicaciones en automoción (piezas de automóviles, maquinaria agrícola, estructuras de materiales compuestos, estructuras de material cerámico, etc.), aplicaciones marinas (embarcaciones y lanchas), aplicaciones aeroespaciales (aviones, helicópteros, estructuras de material compuesto, estructuras cerámicas, etc.), aplicaciones médicas (articulaciones artificiales, mallas, hojas de tejido o de no tejido, bandas, cintas, tiras, cables, productos a modo de tubos para, p. ej., sustitución de ligamentos,
- 50 estructuras de material compuesto, estructuras de material cerámico, etc.), aplicaciones de defensa (protección balística, protección corporal, chalecos antibalas, cascos balísticos, protección balística de vehículos, estructuras de material compuesto, estructuras de material cerámico, etc.), aplicaciones deportivas/recreativas (vallas, patines, monopatín, monopatín sobre nieve, cables de suspensión en paracaídas deportivos, parapentes, cometas, cables de cometas para deportes de cometas, equipo de escalada, estructuras de material compuesto, estructuras de material cerámico, etc.), aplicaciones arquitectónicas (ventanas, puertas, (seudo-)paredes, cables, etc.), aplicaciones de envasado, aplicaciones domésticas (electrodomésticos, aparatos de línea blanca, muebles, carcasas de ordenadores, etc.), aplicaciones de maquinaria (piezas de máquinas de manipulación de envases y botellas, piezas móviles de máquinas de tejer, cojinetes, engranajes, estructuras de material compuesto, estructuras
- 55

cerámicas, carcasas de ordenadores, etc.), aplicaciones de envases, aplicaciones de bobinas, aplicaciones de energía para, por ejemplo, generadores para energía eólica, de las mareas o solar, aplicaciones textiles para, p. ej., tejidos, esto puede ser muy amplio desde textiles técnicos de impregnación hasta, por ejemplo, materiales compuestos completos, tanto de revestimiento como de aglutinante de materiales compuestos, y aplicaciones eléctricas para, por ejemplo, armarios para cables eléctricos o tableros de interruptores.

Aún, otro aspecto de la invención es una VFUR elegida del grupo de VFUR según InvVFUR1-12.

Aún, otro aspecto de la invención es una composición termoendurecible de revestimiento en polvo seleccionada del grupo de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo según InvPCC1-15.

10 Aún, otro aspecto de la invención es un revestimiento en polvo elegido del grupo de revestimientos en polvo según InvPC1-15.

Otras muchas variaciones y realizaciones de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica y tales variaciones se contemplan dentro del amplio alcance de la presente invención.

Todas las realizaciones descritas, en el presente documento, pueden combinarse entre sí y/o con elementos preferidos de la invención.

15 Otros aspectos de la invención y sus características preferidas se dan en las reivindicaciones del presente documento.

La invención se describirá ahora en detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos que son a modo de ilustración solamente.

Ejemplos

20 La invención se explica con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

En la sección de Ejemplos, la abreviatura UR representa resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas, la abreviatura VFUR representa resinas de uretano funcionalizadas con vinilo utilizadas como agente de curado, la abreviatura PCC representa una composición termoendurecible de revestimiento en polvo y la abreviatura PC representa revestimiento en polvo.

25 En todos los ejemplos, la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas (UR) eran resinas de poliéster insaturado que comprendían insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.

En todos los ejemplos, las resinas de uretano funcionalizadas con vinilo (VFUR) utilizadas como agente de curado eran resinas de uretano funcionalizadas con vini éter (VEFUR).

30 Todas las composiciones de revestimiento en polvo presentadas en los Ejemplos eran composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo .

En la sección de Ejemplos, la abreviatura "Comp" indica un Ejemplo Comparativo de VFUR, p. ej., CompVFUR1, o una composición termoendurecible de revestimiento en polvo, p. ej., CompPCC1, o un revestimiento en polvo, p. ej., CompPC1.

35 En la sección de Ejemplos, la abreviatura "Inv" indica un Ejemplo Inventivo de VFUR, p. ej., InvVFUR1, o una composición termoendurecible de revestimiento en polvo, p. ej., InvPCC1, o un revestimiento en polvo, p. ej., InvPC1.

En los Ejemplos, la abreviatura "n. m." indica "no medido".

En los Ejemplos, la abreviatura "n. p. e" indica "no es posible extruir".

En los Ejemplos, la abreviatura "n. p. g" indica "no es posible triturar y/o tamizar y/o descamar".

40 En los Ejemplos, la abreviatura "n. a." indica "no aplicable". Para las Tablas 5-7, con la mayor frecuencia "n. a." se utiliza cuando el material era "n. p. e." o "n. p. g." y, por lo tanto, no se pueden preparar ni ensayar paneles revestidos.

En los Ejemplos, la abreviatura "n. a. b." indica "ninguna resina insaturada amorfa que comprenda insaturaciones etilénicas" y, por lo tanto, no se puede dar ningún valor.

45 Procedimientos y técnicas analíticas para la medición de las propiedades de las resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas y las resinas de uretano funcionalizadas con vinilo utilizadas como agentes de curado en las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo

A no ser que se indique lo contrario, el peso molecular promedio en número teórico (M_n) se define como sigue:

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

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

En el caso de la UR, el M_n se calculó multiplicando la funcionalidad (f) objetivo (teórica) por 56110 y dividiendo su resultado entre la suma del índice de acidez (AV) objetivo (teórico) (mg KOH/g de la resina de poliéster) y el índice de hidroxilo (OHV) objetivo (teórico) (mg KOH/g de la resina de poliéster) según la siguiente ecuación:

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

En el caso de la VFUR, el M_n se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n (N_i * MW_i) - M_{H_2O}}{N_{VFUR}}$$

mientras

- 10 N_i = mol de cada monómero utilizado para la preparación de la VFUR;
 MW_i = M_n (Da) de cada monómero utilizado para la preparación de la VFUR;
 M_{H_2O} = masa (g) de agua formada durante la preparación de la VFUR;
 N_{VFUR} = mol de VFUR preparado a partir de dichos monómeros.

15 En el caso de que M_n se refiera a un monómero, entonces el M_n corresponde a valores de peso molecular calculados sobre la base de la fórmula molecular de dicho monómero, ya que tal cálculo es conocido por un experto en la técnica.

Las mediciones de viscosidad en estado fundido (mencionadas, en el presente documento, como viscosidad, en Pa·s) se llevaron a cabo a 160 °C en un viscosímetro Brookfield CAP 2000+H. La velocidad de cizalla aplicada fue de 70 s⁻¹ y se utilizó un husillo de 19,05 mm [husillo de cono CAP-S-05 (19,05 mm, 1,8°)].

20 Los valores de ácido e hidroxilo de las resinas insaturadas que comprenden insaturaciones etilénicas (UR) que eran resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico, se determinaron titulométricamente según ISO 2114-2000 e ISO 4629-1978; además, los valores objetivo (teóricos) de ácido e hidroxilo de dichas resinas también se informaron en el presente documento.

Procedimiento de RMN ¹H para la medición de R_{VFUR} o R_{VFURC} (RMN de ¹H procedimiento R)

25 La R_{VFUR} o R_{VFURC} se midió mediante espectroscopía de RMN de ¹H según el procedimiento denominado, por sencillez, "RMN de ¹H procedimiento R" que se presenta en el presente documento. El margen de error estimado de este procedimiento para determinar el WPU es ± 1 %; el margen de error se determinó sobre la base de la medición de tres muestras del mismo lote de una VFUR o una VFURC.

a. Procedimiento de RMN de ¹H para la medición de R_{VFUR} (RMN de ¹H procedimiento R_{VFUR})

30 La R_{VFUR} se midió mediante espectroscopía de RMN de ¹H según la siguiente Fórmula I:

$$R_{VFUR} = \frac{[\text{área del pico del desplazamiento químico del protón de uretano (...-NH-...)} \text{ de los enlaces de uretano (...-NH-C(=O)-O-...)} \text{ en VFUR}]}{[\text{área del pico del desplazamiento químico del protón de metino (...-CH=...)} \text{ de los grupos vinilo (...-CH=CH}_2\text{)} \text{ en VFUR}]}$$

(Fórmula I).

35 Según la Fórmula I, R_{VFUR} no tiene unidades.

Se midieron las áreas de los picos de los protones de uretano de los enlaces de uretano y los protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR de Fórmula I como sigue: Una muestra de 75 mg de VFUR se diluyó a 40 °C en una mezcla de 0,200 ml de metanol y 0,600 ml de cloroformo deuterado que contenía una cantidad conocida (mg) de pirazina como patrón interno para realizar la espectroscopía de RMN ¹H. Posteriormente, el espectro de RMN de ¹H de la muestra de VFUR se registró a 40 °C en un espectrómetro de RMN de 400 MHz tal como los fabricados por BRUKER. Después, se identificaron los desplazamientos químicos (ppm) de los protones de uretano de los enlaces de uretano y los protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR; los desplazamientos químicos (ppm) de los protones de uretano de los enlaces de uretano y los protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR de Fórmula I, medidos en un espectrómetro de RMN de BRUKER de 400 MHz en metanol y cloroformo deuterado, se encontraban en aproximadamente 5,2-6,3 y en aproximadamente 6,4-6,5 ppm, respectivamente. Posteriormente, con la ayuda de un software adecuado comercialmente disponible para analizar espectros de RMN de ¹H tales como el software ACD/Spectrum Processor proporcionado por ACD/Labs, se midieron las áreas de los picos de los protones de uretano de los enlaces de uretano y los protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR de Fórmula I y de estos valores se determinó la R_{VFUR} según la Fórmula I.

En el caso de que 75 mg de una VFUR no sean solubles a 40 °C en una mezcla de 0,200 ml de metanol y 0,600 ml de cloroformo deuterado, entonces se puede usar cualquier otro disolvente o mezcla de disolventes adecuados conocida por el experto en la técnica para realizar la espectroscopía de RMN de ^1H ; por ejemplo DMSO (dimetilsulfóxido). La elección de un disolvente adecuado o una mezcla de disolventes adecuados depende de la solubilidad de la muestra de la VFUR en dichos disolventes. En el caso de que 0,75 mg de VFUR sean solubles en una mezcla de 0,200 ml de metanol y 0,600 ml de cloroformo deuterado a 40 °C, esta mezcla de metanol y cloroformo deuterado es el disolvente de elección para realizar la espectroscopía de RMN de ^1H para la VFUR. En el caso de que se utilice un disolvente o mezcla de disolventes diferente para llevar a cabo el Procedimiento de RMN de ^1H R_{VFUR} , entonces los desplazamientos químicos de los protones de Fórmula I pueden cambiar de los informados en el presente documento para los disolventes seleccionados para la RMN de ^1H Procedimiento R_{VFUR} ya que los desplazamientos químicos reales pueden depender del disolvente o mezcla de disolventes utilizados para registrar el espectro de RMN de ^1H ; en tal caso se deben identificar y determinar los desplazamientos químicos de los protones correspondientes y aplicar la Fórmula I para la determinación de la R_{VFUR} .

b. Procedimiento de RMN ^1H para la medición de R_{VFURC} (RMN de ^1H procedimiento R_{VFURC})

La R_{VFURC} se midió mediante espectroscopía de RMN de ^1H según la siguiente Fórmula II:

$$R_{VFURC} = [\text{área del pico del desplazamiento químico del protón de uretano (...-NH-...)} \text{ de los enlaces de uretano (...-NH-C(=O)-O-...)} \text{ en VFURC}] / [\text{área del pico del desplazamiento químico del protón de metino (...-CH=...)} \text{ de los grupos vinilo (...-CH=CH}_2\text{)} \text{ en VFURC}]$$

(Fórmula II).

Según la Fórmula II, R_{VFURC} no tiene unidades.

Las áreas de los picos de los protones de uretano de los enlaces de uretano y los protones de metino (...-CH =) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFURC de la Fórmula II se midieron como sigue: Una muestra de 75 mg de VFURC se diluyó a 40 °C en una mezcla de 0,200 ml de metanol y 0,600 ml de cloroformo deuterado que contenía una cantidad conocida (mg) de pirazina como patrón interno para realizar la espectroscopía de RMN de ^1H . Posteriormente, se registró el espectro RMN de ^1H de la muestra de VFUR a 40 °C en un espectrómetro de RMN BRUKER de 400 MHz. Después, se identificaron los desplazamientos químicos (ppm) de los protones de uretano de los enlaces de uretano y los protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFURC; los desplazamientos químicos (ppm) de los protones de uretano de los enlaces de uretano y los protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFURC de Fórmula II, medidos en un espectrómetro RMN de BRUKER de 400 MHz en metanol y cloroformo deuterado, se encontraban en aproximadamente 5,2-6,3 y aproximadamente 6,4-6,5 ppm, respectivamente. Posteriormente, con la ayuda de un software adecuado comercialmente disponible para analizar espectros de RMN de ^1H tales como el software ACD/Spectrum Processor proporcionado por ACD/Labs, las áreas de los picos de los protones de uretano de los enlaces de uretano y los protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFURC de Fórmula II y de estos valores se determinó la R_{VFUR} según la Fórmula II.

En el caso de que 75 mg de una VFURC no sea soluble a 40 °C en una mezcla de 0,200 ml de metanol y 0,600 ml de cloroformo deuterado, entonces se puede usar cualquier otro disolvente o mezcla de disolventes adecuados conocida por el experto en la técnica para realizar la espectroscopía de RMN de ^1H ; por ejemplo DMSO (dimetilsulfóxido). La elección de un disolvente adecuado o una mezcla de disolventes adecuados depende de la solubilidad de la muestra de la VFURC en dichos disolventes. En el caso de que 0,75 mg de la VFURC sea soluble en una mezcla de 0,200 ml de metanol y 0,600 ml de cloroformo deuterado a 40 °C, entonces la mezcla de metanol y cloroformo deuterado es el disolvente de elección para realizar la espectroscopía de RMN de ^1H para la VFURC. En el caso de que se utilice un disolvente o mezcla de disolventes diferente para llevar a cabo el Procedimiento de RMN ^1H R_{VFURC} , entonces los desplazamientos químicos de los protones de Fórmula II pueden cambiar de los informados en el presente documento como disolventes seleccionados para la RMN de ^1H Procedimiento R_{VFURC} ya que los desplazamientos químicos reales pueden depender del disolvente o mezcla de disolventes utilizados para registrar el espectro de RMN de ^1H ; en tal caso se deben identificar y determinar los desplazamientos químicos de los protones correspondientes y aplicar la Fórmula II para la determinación de la R_{VFURC} .

Estimación de la R_{VFUR} de la VFUR o la R_{VFURC} de la VFURC de la invención

a. Estimación de la R_{VFUR} de la VFUR de la invención

Una manera de estimar la R_{VFUR} de la VFUR de la invención (denominada en el presente documento " R_{VFUR} teórica") se puede hacer dividiendo los equivalentes totales de grupos uretano de la VFUR (que corresponde en el caso del compuesto A es un isocianato frente a los equivalentes totales de grupos isocianato) entre los equivalentes totales de grupos vinil-éter utilizados para la preparación de la VFUR [por ejemplo, véase la Tabla 2, CompCC1: 5,00 equivalentes de grupos isocianato (2,50 moles de "di-isocianato de 1,6-hexametileno" * 2 equivalentes de isocianato por monómero de "diisocianato de 1,6-hexametileno")/5,00 equivalentes de vinil-éter (5,00 moles de "4-hidroxibutilviniléter" * 1 equivalente de vinil-éter por molécula de 4-hidroxibutil-vinil-éter) = 1,00].

Aquí, hay que subrayar que para el propósito de la invención, la manera antes mencionada de estimar la R_{VFUR} no significa de ningún modo reemplazar o sustituir el procedimiento utilizado para medir la R_{VFUR} que se describe en el presente documento (véase Ejemplos, RMN de 1H Procedimiento R_{VFUR}). Cualquier valor de R_{VFUR} según la invención debe medirse según RMN de 1H Procedimiento R_{VFUR} como se describe en el presente documento.

5 b. Estimación de la R_{VFURC} de la VFURC de la invención

Una manera de estimar la R_{VFURC} de la VFURC de la invención (denominada en este documento " R_{VFURC} teórica") puede realizarse mediante un cálculo basado en la siguiente fórmula A:

$$R_{VFURC} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{W_i * R_{VFURi}}{WPU_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{WPU_i}}$$

(Formula A)

en donde,

10 W_i es el peso de $VFUR_i$;

R_{VFURi} es la R_{VFURi} teórica de $VFUR_i$;

WPU_i es el WPU teórico de $VFUR_i$;

n indica la cantidad de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo contenidas en la VFURC;

n es un número entero de al menos 2.

15 Alternativamente y en caso de que estén disponibles los valores medidos de W_i , R_{VFURi} y WPU de la $VFUR_i$, la Fórmula IV también puede usarse como sigue:

W_i es el peso de $VFUR_i$;

R_{VFURi} es la R_{VFURi} medido de la $VFUR_i$;

WPU_i es el WPU medido de la $VFUR_i$;

20 ' n ' indica la cantidad de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo contenidas en la VFURC;

n es un número entero de al menos 2.

Por ejemplo, en el caso de que la VFUR consista en dos VFUR, una FVFUR y una SVFUR, $n=2$, Fórmula A proporcionará:

$$R_{VFURC} = \frac{\sum_{i=1}^2 \frac{W_i * R_{VFURi}}{WPU_i}}{\sum_{i=1}^2 \frac{W_i}{WPU_i}} = \frac{\left[\frac{W_1 * R_{VFUR1}}{WPU_1} + \frac{W_2 * R_{VFUR2}}{WPU_2} \right]}{\left[\frac{W_1}{WPU_1} + \frac{W_2}{WPU_2} \right]}$$

25 Aquí, es necesario subrayar que para el propósito de la invención, la manera anteriormente mencionada de estimar la R_{VFURC} que es (R_{VFURC} teórica) que no pretende reemplazar o sustituir el procedimiento utilizado para medir la R_{VFURC} que se describe en el presente documento (véase Ejemplos, RMN de 1H R_{VFURC}); cualquier valor de R_{VFURC} según la invención debe medirse según la RMN de 1H procedimiento R_{VFURC} como se describe en el presente documento.

30 Procedimiento de RMN de 1H para la medición del WPU (RMN de 1H procedimiento WPU)

El WPU se midió mediante espectroscopía de RMN de 1H según el procedimiento denominado, por sencillez, "RMN de 1H Procedimiento WPU" que se presenta en el presente documento. El margen de error estimado de este procedimiento para determinar el WPU es $\pm 2\%$; el margen de error se determinó sobre la base de la medición de tres muestras del mismo lote de una VFUR o VFURC o UR.

35 Más específicamente, dicha WPU se midió por espectroscopía de RMN de 1H como se explica en el presente documento después y se calculó según la siguiente Fórmula III:

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

(Formula III)

en donde,

40 W_{pyr} y W_{resin} son los pesos de pirazina (patrón interno) y resina, respectivamente, expresados en las mismas unidades.

MW_{pyr} es el peso molecular de la pirazina (= 80 g/mol).

A_{pyr} es el área del pico para los protones de metino unidos al anillo aromático de la pirazina y

N_{pyr} es el número de protones de metino de la pirazina (= 4).

En el caso de una VFUR:

5 $A_{\text{C=C}}$ es el área del pico del protón de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR; $N_{\text{C=C}}$ es el número de protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR.

En el caso de una VFURC:

$A_{\text{C=C}}$ es el área del pico para el protón de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en VFURC; $N_{\text{C=C}}$ es el número de protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFURC.

En el caso de una UR:

10 $A_{\text{C=C}}$ es el área del pico de los protones de metino (...-CH=...) de las insaturaciones etilénicas (>C=C<) de la UR; $N_{\text{C=C}}$ es el número de protones de metino (...-CH=...) unidos a las insaturaciones etilénicas (>C=C<) de la UR.

15 Las áreas de los picos de los protones de metino de protones de pirazina y metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR de Fórmula III se midieron como sigue: Una muestra de 75 mg de VFUR se diluyó a 40 °C en una mezcla de 0,200 ml de metanol y 0,600 ml de cloroformo deuterado que contenía una cantidad conocida (mg) de pirazina como patrón interno para realizar la espectroscopía de RMN de ¹H. Posteriormente, se registró el espectro RMN de ¹H de la muestra de VFUR a 40 °C en un espectrómetro de RMN BRUKER de 400 MHz. Después, se identificaron los desplazamientos químicos (ppm) de los protones de metino de la pirazina y los protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR; los desplazamientos químicos (ppm) de los protones de metino de protones de pirazina y metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR de Fórmula III medidos en un espectrómetro de RMN BRUKER de 400 MHz en metanol y cloroformo deuterado estaba en aproximadamente 8,6 y en aproximadamente 6,4-6,5 ppm, respectivamente. Posteriormente, con la ayuda de un software comercial adecuado disponible para analizar espectros de RMN de ¹H, tal como el software del ACD/Spectrus Processor proporcionado por ACD/Labs, se midieron las áreas de los picos de los protones de metino de pirazina y de los protones metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR de Fórmula III y de estos valores se determinó el WPU según la Fórmula III.

20 Las áreas de los picos de los protones de metino de pirazina y de los protones metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR de Fórmula III se midieron como sigue: Una muestra de 75 mg de VFURC se diluyó a 40 °C en una mezcla de 0,200 ml de metanol y 0,600 ml de cloroformo deuterado que contenía una cantidad conocida (mg) de pirazina como patrón interno para realizar la espectroscopía de RMN de ¹H. Posteriormente, el espectro de RMN de ¹H de la muestra de VFURC se registró a 40 °C en un espectrómetro de RMN BRUKER de 400 MHz. Después, se identificaron los desplazamientos químicos (ppm) de los protones de metino de la pirazina y los protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFURC; los desplazamientos químicos (ppm) de los protones de metino de la pirazina y de los protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR de Fórmula III medidos en un espectrómetro de RMN de BRUKER de 400 MHz en metanol y cloroformo deuterado estaba en aproximadamente 8,6 y en aproximadamente 6,4-6,5 ppm, respectivamente. Posteriormente, con la ayuda de un software comercial adecuado disponible para analizar espectros de RMN de ¹H tales como el software ACD/Spectrus Processor proporcionado por ACD/Labs, se midieron las áreas de los picos de los protones de metino de la pirazina y de los protones de metino (...-CH=...) de los grupos vinilo (...-CH=CH₂) en la VFUR de Fórmula III y de estos valores se determinó el WPU según la Fórmula III.

30 Las áreas de los picos de los protones de metino de pirazina y de los protones de metino (...-CH=...) de las insaturaciones etilénicas (>C=C<) de la UR en la Fórmula III se midieron como sigue: Una muestra de 75 mg de la UR se diluyó a 25 °C en 1 ml de cloroformo deuterado que contenía una cantidad conocida (mg) de pirazina como patrón interno para realizar la espectroscopía de RMN de ¹H. Posteriormente, el espectro de RMN de ¹H de la muestra de UR se registró a 25 °C en un espectrómetro de RMN BRUKER de 400 MHz. Posteriormente se identificaron los desplazamientos químicos (ppm) de los protones de metino de la pirazina y de los protones de metino (...-CH=...) de las insaturaciones etilénicas (>C=C<) de la UR; los desplazamientos químicos (ppm) de los protones de metino de la pirazina y de los protones de metino (...-CH=...) de las insaturaciones etilénicas (>C=C<) de la UR en la Fórmula III medida en un espectrómetro de RMN BRUKER de 400 MHz en metanol y cloroformo deuterado estaba en aproximadamente 8,6 y aproximadamente 6,4-6,5 ppm, respectivamente. Posteriormente, con la ayuda de un software comercial adecuado disponible para analizar espectros de RMN de ¹H, tal como el software ACD/Spectrus Processor proporcionado por ACD/Labs, se midieron las áreas de los picos de los protones de metino de pirazina y de los protones metino (...-CH=...) de las instauraciones etilénicas (>C=C<) de la UR de Fórmula III y de estos valores se determinó el WPU según la Fórmula III.

35 En el caso de que 75 mg de una VFUR o una VFURC no sean solubles a 40 °C en una mezcla de 0,200 ml de metanol y 0,600 ml de cloroformo deuterado, entonces puede usarse cualquier otro disolvente adecuado o mezcla de disolventes conocidos por el experto en la materia para realizar la espectroscopía de RMN de ¹H; por ejemplo DMSO (dimetilsulfóxido). En el caso de que 75 mg de una UR no sean solubles a 25 °C en 1 ml de cloroformo deuterado, se puede utilizar cualquier otro disolvente o mezcla de disolventes adecuados conocidos por el experto en la técnica para realizar la espectroscopía de RMN de ¹H; por ejemplo DMSO (dimetilsulfóxido). La elección de un disolvente adecuado o una mezcla de disolventes adecuados depende de la solubilidad de la muestra de la VFUR o VFURC o UR en dichos disolventes. En el caso de que 0,75 mg de VFUR o VFURC sean solubles en una mezcla de 0,200 ml de metanol y 0,600 ml de cloroformo deuterado a 40 °C, entonces una mezcla de metanol y cloroformo deuterado es el disolvente de elección para realizar la espectroscopía de RMN de ¹H para la VFUR o la VFURC. En

el caso de que 0,75 mg de UR sean solubles en 1 ml de cloroformo deuterado a 25 °C, entonces el cloroformo deuterado es el disolvente de elección para realizar la espectroscopía de RMN de ^1H para la UR. En el caso de que se utilice un disolvente o mezcla de disolventes diferente para llevar a cabo la RMN de ^1H Procedimiento WPU, entonces los desplazamientos químicos de los protones de Fórmula III pueden cambiar de los informados aquí por los disolventes seleccionados para la RMN de ^1H Procedimiento WPU ya que los desplazamientos químicos reales pueden depender del disolvente o mezcla de disolventes utilizados para registrar el espectro de RMN de ^1H ; en tal caso se deben identificar y determinar los desplazamientos químicos de los correspondientes protones y aplicar la fórmula III para la determinación de WPU.

Procedimiento de DSC para la medición de T_g , T_m , T_c , ΔH_m , ΔH_c

La temperatura de transición vítrea (T_g) (punto de inflexión), la temperatura de cristalización (T_c), la entalpía de cristalización (ΔH_c), la temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (ΔH_m) se midieron mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un aparato Mettler Toledo, TA DSC821, en atmósfera de N_2 como se describe a continuación en el presente documento: Una muestra de 10 mg se colocó en el aparato de DSC. La muestra se llevó a 25 °C. En la primera curva de calentamiento, la muestra se calentó hasta 150 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La muestra se mantuvo a 150 °C durante 1 min. La muestra se enfrió a continuación hasta -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 hasta 150 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, proporcionando una segunda curva de calentamiento. La T_c y la ΔH_c se determinaron a partir de la curva de enfriamiento (150 °C hasta -50 °C, velocidad de enfriamiento 5 °C/min) mientras que la T_g , T_m y ΔH_m se determinaron a partir de la segunda curva de calentamiento (-50 °C hasta 150 °C, velocidad de calentamiento de 5 °C/min).

Mediciones y evaluación de las propiedades de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo

Después de la extrusión, la muestra se evaluó en cuanto a aspectos de procesabilidad como facilidad para transportar entre los rodillos refrigerantes y pegajosidad sobre estos rodillos. También se evaluó visualmente si la viscosidad después de la extrusión no era demasiado baja y si la descamación era posible. Adicionalmente, se tuvo en cuenta el valor D, tal como se describe en el procedimiento siguiente. Todas las formulaciones con valores D de 35 °C o menos muestran un buen comportamiento de procesado. Un buen procesado global da como resultado una calificación de "muy buena", un mal procesado global da como resultado una calificación de "deficiente" (véanse las Tablas 5-8).

Todas las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo descritas en los Ejemplos y mostradas en las Tablas pertinentes tenían un tamaño de las partículas inferior a 90 micrómetros.

La estabilidad física en almacenamiento del polvo (PPS) de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la presente invención se ensayó según la norma ISO 8130/parte 8, a 25 °C durante un total de 28 días. Antes de evaluar la estabilidad en almacenamiento, la composición termoendurecible de revestimiento en polvo se dejó enfriar a temperatura ambiente durante al menos 2 horas. El grado de la aglomeración se evaluó visualmente y se clasificó según la calificación siguiente en una escala 1-10 [1: estabilidad muy deficiente (extensa aglomeración, composición termoendurecible de revestimiento en polvo estaba compactada en un bloque sólido) y 10: excelente estabilidad (ninguna aglomeración, polvo que fluye libremente, flujo del polvo igual que una composición termoendurecible de revestimiento en polvo recién preparada)]. En el contexto de la presente invención, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo que están calificadas con al menos 5, se consideran "estables en almacenamiento".

La T_g de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo se midió después de la extrusión según el procedimiento de la DSC mencionado en el presente documento.

Procedimiento para la medición de D (Procedimiento D)

La medición de D se llevó a cabo según el siguiente procedimiento:

Una cantidad de 0,05 g de un comprimido compactado de una mezcla de UR con i) VFUR o ii) VFURC o iii) VFUR y VFURC (dependiendo de la presencia de VFUR y/o VFURC en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo; véase definición de D en la descripción); la composición de la cual van a medirse los valores de D se insertó en un sistema placa-placa de 8 mm de \emptyset (distancia placa-placa = 0,6 mm) del reómetro Physica MCR301, a una temperatura de 100 °C. Después de 5 minutos a 100 °C, la muestra se enfrió hasta 0 °C, a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min. Este procedimiento de enfriamiento estándar pretende imitar el procedimiento de enfriamiento de una composición termoendurecible de revestimiento en polvo que sale de la extrusora a una temperatura de 100 °C. Inmediatamente después de la etapa de enfriamiento, la T_g obtenida durante el enfriamiento se mide durante una etapa de calentamiento desde 0 hasta 100 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Mientras se calienta, la muestra se somete a una pequeña deformación por cizallamiento oscilatorio (amplitud de deformación = 0,001) a una frecuencia de 1 Hz, con el fin de monitorizar el módulo de pérdidas (G'') en función de la temperatura. La T_g se define como la temperatura a la que G'' alcanza su valor máximo. El margen de error de este procedimiento ± 1 °C. Con el fin de descartar la influencia del procedimiento de medición sobre el valor de la T_g , se

han considerado las T_g relativas a los valores de T_g de la UR, medidos según el mismo procedimiento.

Dado que todas las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de los Ejemplos comprendían solamente una UR y una VFUR, los valores D indicados de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de los Ejemplos se calcularon según la siguiente ecuación:

$$D = (T_g \text{ de UR}) - (T_g \text{ de una mezcla de UR con VFUR}).$$

Procedimientos para la medición de propiedades de los revestimientos en polvo obtenidos por termocurado de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo preparadas en el presente documento.

Las propiedades, mencionadas en el presente documento, de los revestimientos en polvo CompPC1-16 e InvPC1-15 obtenidos tras el curado térmico de sus correspondientes composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo presentadas en las Tablas 5-7 (CompPCC1-16 e InvPCC1-15) se midieron sobre paneles de aluminio (tipo: AL36) curados durante 10 minutos a 120 °C en un horno de convección o en paneles de MDF (tipo: Medite MR) curados durante 5 minutos a 120 °C en un horno de IR catalítico de gas por Vulcan o en un compuesto de moldeo de tipo hoja de Clase A (conocido también como Clase A Tipo SMC) como se describe a continuación, curado durante 10 minutos a 150 °C.

Las medidas de dureza König de la película se realizaron sobre paneles de aluminio (tipo: AL36) según DIN 53157 (aparato Byk 5840).

Las mediciones de brillo y neblina se llevaron a cabo sobre paneles de aluminio (tipo: AL36) según ASTM-D-523/70 a 20° y 60° con un medidor de neblina-brillo (Byk-Gardner).

La lisura (o también conocida en la técnica como flujo) de revestimientos en polvo obtenidos tras el curado completo de las correspondientes composiciones termoendurecibles termocurables de revestimiento en polvo se determinó sobre paneles de aluminio (tipo: AL36) comparando la lisura del revestimiento con Paneles PCI de Lisura del Revestimiento en polvo (ACT Test Panels Inc., APR22163 (A) Lote: 50708816) a un espesor de aproximadamente 60 µm. La calificación de la lisura es de 1 a 10, representando 1 el revestimiento más rugoso y 10 el revestimiento más liso. Para las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo termocurable de la invención, se desea que sus correspondientes revestimientos en polvo tengan una lisura igual o mayor a 1, más preferiblemente igual o mayor a 2, incluso más preferiblemente igual o mayor a 3, lo más preferiblemente igual o mayor a 4. Además, una puntuación de 0 corresponde a una superficie texturada, en otras palabras, una superficie más deficiente que la disponible sobre los paneles de referencia.

El impacto directo sobre MDF se midió sobre paneles de MDF (tipo: Medite MR) dejando caer una bola de acero con un diámetro de 16 mm (5/8 de pulgada) y un peso de 452 g (1 libra) desde una altura definida. La altura a la que se deja caer la bola se mide en pulgadas (1 pulgada son 25,4 mm). El experimento se repite aumentando la altura con tramos de una pulgada hasta que el revestimiento queda dañado. La altura a la que no se observa ningún daño en el revestimiento al dejar caer la bola de 452 g (1 libra) representa el valor máximo en "pulgada-libra". La resistencia al impacto directo se considera, en el presente documento, como una medida de la flexibilidad de un revestimiento en polvo.

La resistencia al etanol (48 % en volumen de alcohol etílico) (16 h), la resistencia al café (16 h), la resistencia al vino tinto (5 h) y la resistencia a la acetona (10 s) se llevaron a cabo según DIN 68861 1B sobre paneles de aluminio (tipo: AL36).

La profundidad mínima (mm) de hendidura para provocar el fallo (conocido comúnmente también como Penetración Lenta de Erichsen (ESP)) se determinó sobre paneles de aluminio (tipo: AL36) según la ISO 1520:2006 (Ensayo del Ahuecamiento, en particular §7.3), 7 días después de curar los paneles con las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo termoendurecibles tal como se describen, en el presente documento (condiciones de curado 120 °C durante 10 min). Se determinó la profundidad mínima de hendidura para provocar el fallo. La norma ISO 1520: 2006 especifica un procedimiento de ensayo empírico para evaluar la resistencia de un revestimiento al agrietamiento y/o al desprendimiento de un sustrato metálico cuando se somete a deformación gradual de hendidura bajo condiciones estándar. El procedimiento se llevó a cabo aumentando gradualmente la profundidad de la hendidura para determinar la profundidad mínima (mm) a la que el revestimiento se agrieta y/o se desprende del sustrato. Se informó del máximo de dos medidas válidas de la profundidad mínima de hendidura para causar fallo.

La adhesión se determinó sobre paneles de MDF (tipo: Medite MR) usando una prueba de corte cruzado ('Gitterschnitt') según la norma ISO 2409 (edición 3, de fecha 15 de mayo de 2007). El grado de adhesión del revestimiento sobre el sustrato se clasificó con una escala de 0 a 5; 0 significa que el área de corte cruzado no era afectada (excelente adhesión); 1 significa que el área de corte transversal afectada es significativamente mayor que 5 %; 2 significa que el área de corte transversal afectada es significativamente mayor que 5 % pero no significativamente mayor que 15 %; 3 significa que el área de corte cruzado afectada es significativamente mayor que 15 % pero no significativamente mayor que 35 %; 4 significa que el área de corte cruzado afectada es significativamente mayor que 35 % pero no significativamente mayor que 65 %; 5 significa cualquier grado de descamación que ni siquiera puede clasificarse por la clasificación 4 (adhesión muy deficiente). Un experto en la

materia apreciará que un valor de adhesión de 5 o menos [según se mide de acuerdo con la norma ISO 2409 (edición 3, de fecha 15 de mayo de 2007)] sobre cualquier sustrato común tal como aluminio (AL36), MDF (tipo: Medite MR) SMC (Clase A Tipo SMC como se describe en el presente documento) de los revestimientos en polvo de la invención, es suficiente para que los revestimientos en polvo de la invención muestren las ventajas deseadas descritas en el presente documento; así, un valor de adhesión como se describe en el presente documento de 5 o menos es suficiente para lograr los objetivos de la invención. Los revestimientos en polvo de la invención tienen preferiblemente una buena adhesión sobre MDF; por "buena adhesión sobre MDF" se entiende, en el presente documento, que la adhesión (como se define y se mide en los Ejemplos) de revestimientos en polvo obtenidos tras el curado de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo es de 5 o menos, preferiblemente es 4 o menos, más preferiblemente es 3 o menos, incluso más preferiblemente es 2 o menos, lo más preferiblemente es 1 o menos.

Se midió la resistencia al rayado (en Newton) de los revestimientos en polvo InvPC14-15 obtenidos por termocurado de sus correspondientes composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo presentadas en la Tabla 8 (InvPCC14-15) en compuestos de moldeo en hoja [Clase A Tipo SMC, preparado a partir de la resina Palapreg P 0423-02 (suministrada por DSM Composite Resins) adecuado para la preparación de un compuesto de moldeo en hoja, impregnado con fibras de vidrio; Palapreg P 0423-02 es una resina de poliéster insaturado derivada de ácido maleico y glicoles estándar, disuelta en estireno) polvo revestido con InvPCC14-15 y curado durante 10 minutos a 150 °C en un molde calentado como se describe más adelante en el presente documento. La resistencia al rayado se midió con el Probador de Rayado Universal modelo 413 de Erichsen, según la EN 438-2:2005 sobre el polvo revestido con clase A Tipo SMC como se ejemplifica el último en el presente documento. Las cargas crecientes se aplican en tramos especificados a un punto de rayado de diamante de geometría definida. La resistencia al rayado de la hoja laminada decorativa bajo ensayo se expresa como una clasificación numérica que define la carga máxima aplicada que no produce un rayado continuo de la superficie. Cuanto mayor sea la carga aplicada informada, mejor será la resistencia al rayado. El resultado de la prueba se verifica confirmando visualmente que el siguiente tramo de carga más alto produce un rayado continuo. La definición de una marca de rayado es donde el medio de contraste está grabado en el rayado, y es claramente visible como una línea de color que contrasta con el color de la muestra. Como medio de contraste se utilizó tinta de tómpón negra.

Resinas insaturadas que comprenden insaturaciones etilénicas: Resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico

La Tabla 1 presenta los monómeros utilizados para la preparación de la resina de poliéster insaturado que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico y las propiedades de dichas resinas.

Se prepararon resinas de poliésteres insaturados amorfos (UR1-UR3 y UR5) y cristalina (UR4) que comprenden insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.

Todas las resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico (UR1-UR5) preparadas en el presente documento eran sólidas a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Síntesis de resinas de poliéster insaturado amorfos que comprenden insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico (UR1-UR3 y UR5)

Resina de poliéster insaturada amorfa UR1 que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico

Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación para la eliminación del agua formada durante la síntesis, se llenó con un catalizador de estaño (ácido butilstánnico, 1,0 g) y los monómeros para la primera etapa (ácido tereftálico (477,5 g; 2,87 mol), neopentilglicol (383,0 g, 3,68 mol) y trimetilolpropano (38,3 g, 0,29 mol), como se indica en la Tabla 1. Se aplicó a continuación una agitación y se hizo pasar un ligero flujo de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba hasta 220 °C. La temperatura se mantuvo a 220 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 10 mg de KOH/g de resina y hasta que no se liberaba agua. Posteriormente, la temperatura se redujo hasta 180 °C y durante la segunda etapa de ácido fumárico (101,2 g, 0,87 mol) junto con una pequeña cantidad de inhibidor por radicales (2-t-butilhidroquinona, 0,1 g) se añadió a una temperatura de 180 °C seguida de esterificación a 205 °C. Cuando se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 15 mg de KOH/g de resina y no se liberaba nada de agua, se inició la tercera etapa de la preparación de resina de poliéster y se llevó a cabo a presión reducida a 205 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 5 mg KOH/g de resina. Posteriormente, se eliminó el vacío y se bajó la temperatura hasta 185 °C; a la resina se añadió una pequeña cantidad de catalizador (bromuro de tetraetilamonio, 1,8 g) y una cantidad de carbonato de etileno (7,8 g); la reacción entre carbonato de etileno y los grupos ácidos de la resina continuó durante al menos 30 minutos hasta que la resina alcanzó un índice de acidez y un índice de hidroxilo como se describe en la Tabla 1. Posteriormente, la resina de poliéster se descargó sobre una hoja de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resina de poliéster insaturado amorfa UR2 que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico

Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación para la eliminación del agua formada durante la síntesis, se llenó con un catalizador de estaño (dihidróxido de

5 butilcloroestaño, 0,5 g) y los monómeros para la primera etapa (ácido tereftálico (468,2 g; 2,82 mol), neopentilglicol (394,3 g; 3,79 mol) y trimetilolpropano (38,3 g, 0,29 mol), como se indica en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un ligero flujo de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras se elevaba la temperatura hasta 220 °C. La temperatura se mantuvo a 220 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de menos de 100 mg de KOH/g de resina. Posteriormente, se bajó la temperatura hasta 140 °C y, para la segunda etapa, se añadieron a 140 °C ácido fumárico (99,2 g; 0,85 mol) junto con una pequeña cantidad de catalizador de estaño (dihidróxido de butilcloroestaño, 0,5 g) y un inhibidor por radicales (2-t-butilhidroquinona, 0,1 g), seguido de esterificación a 215 °C. Cuando se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 12 mg de KOH/g de resina y no se liberaba agua, la temperatura se redujo hasta 180 °C. La tercera etapa de la preparación de resina de poliéster se llevó a cabo a presión reducida a 180 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez y un índice de hidroxilo como se describe en la Tabla 1. Posteriormente, la resina de poliéster se descargó sobre una hoja de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resina de poliéster insaturado amorfa UR3 que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico

15 Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación para la eliminación del agua formada durante la síntesis, se rellenó con un catalizador de estaño (ácido butiléstánnico, 1,0 g) y los monómeros para la primera etapa ácido isoftálico (281,7 g; 1,70 mol), neopentilglicol (276,8 g; 2,66 mol) y bisfenol A hidrogenado (237,7 g; 0,99 mol)) como se indica en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un ligero flujo de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras se elevaba la temperatura hasta 220 °C. La temperatura se mantuvo a 220 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 5 mg de KOH/g de resina y hasta que no se liberaba nada de agua. Posteriormente, se bajó la temperatura hasta 180 °C y para la segunda etapa se añadió ácido fumárico (203,8 g; 1,76 mol) junto con una pequeña cantidad de inhibidor por radicales (2-t-butilhidroquinona, 0,2 g) seguido de esterificación a 205 °C. Cuando se alcanzaba un índice de acidez de aproximadamente 15 mg de KOH/g de resina y no se liberaba nada de agua, se llevó a cabo la tercera etapa de la preparación de resina de poliéster a presión reducida a 205 °C hasta un índice de acidez y un índice de hidroxilo como se describe en la Tabla 1. Posteriormente, la resina de poliéster se descargó sobre una hoja de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resina de poliéster insaturado amorfa UR5 que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico

30 Un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación para la eliminación del agua formada durante la síntesis, se rellenó con un catalizador de estaño (ácido butiléstánnico, 1,0 g) y los monómeros para la primera etapa ácido tereftálico (547,9 g; 3,30 mol), 1,2-propilenglicol (314,2 g; 4,13 mol) y trimetilolpropano (39,1 g; 0,29 moles), como se indica en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un ligero flujo de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba hasta 220 °C. La temperatura se mantuvo a 220 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 12 mg KOH/g de resina y hasta que no se liberaba nada de agua. Posteriormente, la temperatura se redujo hasta 180 °C y para la segunda etapa se añadieron ácido fumárico (98,9 g; 0,85 mol) junto con una pequeña cantidad de inhibidor por radicales (2-t-butilhidroquinona, 0,1 g) a una temperatura de 180 °C seguido de esterificación a 205 °C. Cuando se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 15 mg de KOH/g de resina y no se liberó nada de agua, la tercera etapa de la preparación de resina de poliéster se llevó a cabo a presión reducida a 205 °C hasta alcanzar un índice de acidez de aproximadamente 5 mg KOH/g de resina. Posteriormente, se retiró el vacío y la temperatura se bajó entonces a 185 °C; a esta temperatura se añadió a la resina una cantidad de neodecanoato de 2,3-epoxi-propilo (20,3 g); la reacción entre el neodecanoato de 2,3-epoxi-propilo y los grupos ácidos de la resina continuaba durante al menos 30 minutos hasta que la resina alcanzaba un índice de acidez y un índice de hidroxilo como se describe en la Tabla 1. Posteriormente, la resina de poliéster se descargó sobre una hoja de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Síntesis de resina de poliéster insaturado cristalino que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico (UR4)

Resina de poliéster insaturado cristalina que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico (UR4)

50 Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación para la eliminación del agua formada durante la síntesis, se rellenó con un catalizador de estaño (ácido butil-estánnico, 0,4 g) y un inhibidor por radicales (2-t-butilhidroquinona, 0,2 g) y los monómeros para la primera y segunda etapas ácido tereftálico (303,5 g; 1,83 mol), hexanodiol (475,8 g; 4,03 mol) y ácido fumárico (220,7 g; 1,90 mol) como se indica en la Tabla 1. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un ligero flujo de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba hasta 225 °C y se mantuvo a 225 °C hasta que se alcanzaba un índice de acidez de aproximadamente 12 mg de KOH/g de resina y no se liberaba nada de agua, posteriormente la temperatura se bajó a 180 °C. La segunda etapa de la preparación de resina de poliéster se llevó a cabo a presión reducida a 180 °C hasta que se alcanzaba un índice de acidez y un índice de hidroxilo como se describe en la Tabla 1. Posteriormente, la resina de poliéster se descargó sobre una hoja de aluminio mantenida a temperatura ambiente.

Resinas de uretano funcionalizadas con vinilo (VFUR)

Se prepararon resinas de uretano funcionalizadas con vinilo amorfas y cristalinas (VFUR) y se usaron como agentes de curado en las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo preparadas en el presente documento.

La Tabla 2 presenta los monómeros utilizados para la preparación de la VFUR comparativa y las propiedades de dichas resinas.

- 5 La Tabla 3 presenta los monómeros utilizados para la preparación de la VFUR de la invención y las propiedades de dichas resinas.

CompVFUR1

Se utilizó URACROSS® P3307 (suministrado por DSM) como CompVFUR1. URACROSS® P3307 es una resina de uretano funcionalizada con vinil-éter cristalina (VEFUR), sólida a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

- 10 Las propiedades del URACROSS® P3307 fueron:

$T_m = 100\text{ °C}$; $T_c = 76\text{ °C}$; $\Delta H_m = 163\text{ J/g}$; WPU teórico = 200 g/mol; M_n teórico = 400 Da [esto se calculó sumando 1 mol de hexanodisocianato (168,20 Da) con 2 mol de 4-hidroxibutilviniléter (116,16 Da)];

CompVFUR2-4, 8-11 e InvVFUR1-11

- 15 Un recipiente de reacción equipado con un termómetro y un agitador, se llenó con un catalizador de estaño (0,1 g de dilaurato de dibutilestaño) y los monómeros para la primera etapa que se enumeran en las Tablas 2-3. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un ligero flujo de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba hasta aproximadamente 60 °C. Posteriormente, para la segunda etapa se dosificó un isocianato como se indica en las Tablas 2-3 de tal manera que la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 120 °C durante la adición. Después de que se dosificó todo el isocianato, la temperatura se mantuvo o fijó a 120 °C y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente media hora. La temperatura se mantuvo a 120 °C y se aplicó vacío para eliminar todas las sustancias volátiles. Después del vacío se descargó el contenido del recipiente.
- 20

CompVFUR5

- 25 Un recipiente de reacción equipado con un termómetro y un agitador, se llenó con un catalizador de estaño (dilaurato de dibutilestaño, 0,1 g) y diisocianato de hexametileno, como se indica en la Tabla 2. Después se aplicó agitación y se pasó un ligero flujo de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba hasta aproximadamente 60 °C. Posteriormente, trimetilolpropano, triol, como se indica en la Tabla 2, se dosificó de manera que la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 65 °C durante la adición. Después de que se dosificó todo el triol, 4-hidroxibutilviniléter como se indica en la Tabla 2 se dosificó de manera que la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 100 °C durante la adición.
- 30 Después de que la adición del 4-hidroxibutilviniléter se había completado, la temperatura se fijó a 120 °C y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente media hora. La temperatura se mantuvo a 120 °C y se aplicó vacío para eliminar todas las sustancias volátiles. Después del vacío se descargó el contenido del recipiente.

CompVFUR6-7, 12-13 e InvVFUR12

- 35 Un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación para la eliminación del agua formada durante la síntesis, se llenó con un catalizador de estaño (ácido butil-estánnico, 0,5 g) y los monómeros para la primera etapa (excepto el 4-hidroxibutilvinil-éter) como se indica en las Tablas 2-3. Después se aplicó agitación y se hizo pasar un ligero flujo de nitrógeno sobre la mezcla de reacción mientras la temperatura se elevaba a 220 °C. La temperatura se mantuvo a 220 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 10 mg KOH/g de resina y hasta que no se liberaba nada de agua. Posteriormente, se bajó la temperatura hasta 120 °C y como último monómero de la primera etapa se añadió el 4-hidroxibutilviniléter y un catalizador de estaño (dilaurato de dibutilestaño, 0,5 g) a una temperatura de 120 °C. Posteriormente, para la segunda etapa se dosificó el isocianato como se indica en las Tablas 2-3 de tal manera que la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 120 °C durante la adición. Después de que se dosificó todo el isocianato, la temperatura se mantuvo o fijó a 120 °C y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente media hora. La temperatura se mantuvo a 120 °C y se aplicó vacío para eliminar todas las sustancias volátiles. Después del vacío se descargó el contenido del recipiente.
- 40
- 45

Preparación de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo: Procedimiento general

Las composiciones de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo se presentan en las Tablas 5-7.

- 50 Los iniciadores de radicales térmicos, por ejemplo peróxidos, los inhibidores y los pigmentos utilizados para la preparación de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo termocurable se presentan en la Tabla 4. Luparox® A75 es un peróxido de dibenzoilo de Arkema, Kronos® 2310 es dióxido de titanio de Kronos Titan GmbH, Resiflow® PV-5 es un agente de control de flujo de Worlée-Chemie GmbH y Byk® 361 es un agente de

control de flujo de BYK.

Las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo se prepararon mezclando primero en un mezclador la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas (UR) (véase PE1-PE5) y la resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) utilizada como agentes de curado (véase CompVFUR1-13 y InvVFUR1-12) como se presenta en las Tablas 5-8; dicha mezcla se extruyó posteriormente en una extrusora de doble husillo PRISM TSE16 PC a 120 °C con una velocidad de tornillo de 200 rpm y un par de torsión superior al 90 %. El producto extruido de UR y VFUR se dejó enfriar a temperatura ambiente y se rompió en virutas. Posteriormente, el producto extruido de UR y VFUR se mezcló con el resto de los ingredientes de la composición termoendurecible de polvo presentada en las Tablas 5-8 en un mezclador; posteriormente, la mezcla obtenida se extruyó en una extrusora de doble tornillo PRISM TSE16 PC a 65 °C con una velocidad de tornillo de 200 rpm y un par de torsión superior al 90 %. El producto extruido se dejó enfriar a temperatura ambiente y se rompió en virutas. Estas virutas se trituraron en un molino ultra-centrífugo a 14.000 rpm y se tamizó en un tamiz Retsch ZM100. La fracción tamizada con un tamaño de las partículas inferior a 90 µm se recogió (por medio de un aparato de tamizado Fritsch Analysette Spartan equipado con un tamiz de 90 micrómetros, tamizado realizado durante 15 minutos a una amplitud de 2,5 mm) y se utilizaron para experimentos posteriores.

Preparación de los revestimientos en polvo CompPC1-16 e InvPC1-15

a. Preparación de CompPC1-16 e InvPC1-15

Las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo CompPCC1-16 e InvPCC1-15 preparadas en el presente documento se rociaron electrostáticamente (pistola de pulverización de corona, 60 kV) sobre paneles de ensayo de aluminio (tipo: AL36) y MDF (tipo: Medite MR) para un espesor de revestimiento durante el curado de aproximadamente 60 µm y se curó a una temperatura de 120 °C durante 10 minutos en un horno con circulación de aire (Heraeus Instruments UT6120) (para los paneles AL36) o a una temperatura de 120 °C durante 5 minutos en un horno de IR catalítico de gas (para los paneles MDF) que proporcionan revestimientos de polvo blanco CompPC1-16 e InvPC1-15, respectivamente.

b. Preparación de InvPC14-15 mediante el procedimiento de revestimiento de polvo en molde

Las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo InvPCC14-15 también se aplicaron mediante pulverización electrostática (pistola pulverizadora de corona, 60 kV), como un polvo a la pared interior de un molde (precalentado). Posteriormente, se pone entonces en el molde un compuesto de relleno, un Tipo SMC de Clase A como se describe en el presente documento. El revestimiento de polvo en molde se curó por calor (10 minutos a 150 °C) sobre el molde caliente y junto con el Tipo SMC de Clase A como se describe en el presente documento (compuesto de relleno). Después del curado se abrió el molde y se obtuvo el artículo moldeado revestido con los revestimientos de polvo InvPC14 e InvPC15, y se retiró del molde.

Tabla 1: Composición y caracterización de resinas de poliéster insaturado que comprenden insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico

UR	UR1	UR2	UR3	UR4	UR5
Monómeros de la primera etapa					
Ácido isoftálico (mol)			1,70		
Ácido tereftálico (mol)	2,87	2,82		1,83	3,30
Neopentilglicol (mol)	3,68	3,79	2,66		
Trimetilolpropano (mol)	0,29	0,29			0,29
1,2-propilenglicol (mol)					4,13
Bisfenol A hidrogenado (mol)			0,99		
Hexanodiol (mol)				4,03	
Monómeros de la segunda etapa					
Ácido fumárico (mol)	0,87	0,85	1,76	1,90	0,85
Total (mol)	7,71	7,74	7,10	7,75	8,57
Monómeros de la primera etapa					
Ácido isoftálico (g)			281,7		

UR	UR1	UR2	UR3	UR4	UR5
Monómeros de la primera etapa					
Ácido tereftálico (g)	477,5	468,2		303,5	547,9
Neopentilglicol (g)	383,0	394,3	276,8		
Trimetilolpropano (g)	38,3	38,3			39,1
1,2-propilenglicol (g)					314,2
Bisfenol A hidrogenado (g)			237,7		
Hexanodiol (g)				475,8	
Monómeros de la segunda etapa					
Ácido fumárico (g)	101,2	99,2	203,8	220,7	98,9
Peso total (g)	1.000,0	1.000,0	1.000,0	1.000,0	1.000,0
Agua formada durante la síntesis (g)	133,6	132,2	123,4	134,1	148,2
Peso (g) de resina producida	866,4	867,8	876,6	865,9	851,8
Caracterización de la UR					
Valores teóricos					
AV (mg KOH/g de UR)	1	0	4	1	1
OHV (mg KOH/g de UR)	57	70	29	39	60
Funcionalidad (f)	2,9	2,7	2,0	2,0	2,9
M _n (Da)	2.806	2.164	3.401	2.792	2.668
WPU (g/mol)	993	1.016	499	455	1.000
Valores medidos					
WPU (g/mol)	1.031	1.053	524	471	1.028
T _g (°C)	48	48	53	n. a.	52
T _c (°C)	n. a.	n. a.	n. a.	45	n. a.
ΔH _c (J/g)	n. a.	n. a.	n. a.	55	n. a.
T _m (°C)	n. a.	n. a.	n. a.	67	n. a.
ΔH _m (J/g)	n. a.	n. a.	n. a.	39	n. a.
Viscosidad (Pa·s) a 160 °C	20,4	9,1	41,1	2,2	27
AV (mg KOH/g UR)	0,7	5,3	4,7	1,7	1,5
OHV (mg KOH/g UR)	49,8	69,8	35,7	35,6	56,7

Tabla 2: Composición y caracterización de: i) resinas de uretano funcionalizadas con vinil éter comparativas (amorfias) y ii) resinas de uretano funcionalizadas con vinil éter cristallinas comparativas

VFUR	CompVFUR1	CompVFUR2	CompVFUR3	CompVFUR4	CompVFUR5	CompVFUR6	CompVFUR7	CompVFUR8	CompVFUR9	CompVFUR10	CompVFUR11	CompVFUR12	CompVFUR13
Monómeros de la primera etapa													
Acido isoftálico (mol)												0,39	0,84
Acido teraftálico (mol)						2,08							
Acido dodecanodioico (mol)							1,98						
Etilenglicol (mol)							3,14					0,39	0,84
Neopentilglicol (mol)													
Dietilenglicol (mol)				1,48									
Trimetilolpropano (mol)					1,01								
Bisfenol A hidrogenado (mol)						2,71				0,46	1,25		0,84
Hexanodiol (mol)		1,45											
Butanodiol (mol)			1,51										
4-hidroxi-butil-vinil-éter (mol)	5,00	2,90	3,02	2,95	3,03	1,16	1,20	4,92	4,40	3,70	2,50	3,12	1,68
Monómeros de la segunda etapa													
Diisocianato de tolueno (mol)								2,46					
Diisocianato de isoforona (mol)									2,20	2,31	2,50	1,95	1,68
Diisocianato de hexametileno (mol)	2,50	2,90	3,02	2,95	3,03	1,19	1,20						
Total (mol)	7,50	7,25	7,55	7,38	7,06	7,13	7,52	7,38	6,60	6,47	6,25	6,25	5,89
Peso total (g)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Agua formada durante la síntesis (g)	0	0	0	0	0	75	71	0	0	0	0	14,04	30
Peso (g) de resina producida	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	925,1	928,7	1.000	1.000	1.000	1.000	986	969,8
R_h (%)													
Teórica	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,06	2,07	1,00	1,00	1,25	2,00	1,25	2,00
Medida	1,02	2,22	2,42	2,02	1,82	2,62	2,45	0,99	1,01	1,29	3,56	1,63	3,29
Características de VFUR													
Amorfa o cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa
Valores teóricos													
M _n (Da)	400	688	660	670	987	1.600	1.540	406	454	538	788	625	1.152
WPU (g/mol)	200	345	331	339	330	801	772	203	227	270	400	316	576
Valores medidos													
WPU (g/mol)	202	417	408	337	335	907	906	197	228	288	640	294	680
T _g (°C)	n. a.	-28	-22	7	20	42							
T _c (°C)	77	100	128	65	n. a.	84	53	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
ΔH _c (J/g)	157	92	141	106	n. a.	52	87	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
T _m (°C)	100	120	150	108	82	119	70	57	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
ΔH _m (J/g)	162	102	142	128	39	77	85	93	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.

Tabla 3: Composición y caracterización de resinas de uretano funcionalizadas con vinil éter cristalinas inventivas

VFUR	InvVFUR1	InvVFUR2	InvVFUR3	InvVFUR4	InvVFUR5	InvVFUR6	InvVFUR7	InvVFUR8	InvVFUR9	InvVFUR10	InvVFUR11	InvVFUR12
Monómeros de la primera etapa												
Acido dodecanodioico (mol)												1,13
Etilenglicol (mol)								0,53	0,82	1,14		1,79
Diethylenglicol (mol)												
Trimetilpropano (mol)												
Hexanodiol (mol)	0,13	0,26	0,32	0,39	0,53	0,82						
Butanodiol (mol)							0,54					
4-hidroxbutil-vinil-éter (mol)	4,83	4,60	4,53	4,42	4,22	3,81	4,30	4,25	3,85	3,40	3,90	2,83
Monómeros de la segunda etapa												
Diocianato de hexametileno (mol)	2,52	2,56	2,58	2,60	2,64	2,72	2,68	2,65	2,75	2,84	2,78	1,77
Total (mol)	7,48	7,42	7,43	7,41	7,38	7,35	7,51	7,44	7,42	7,38	7,24	7,52
Peso total (g)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Agua formada durante la síntesis (g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	41
Peso (g) de resina producida	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	959
R₁ - F												
Teórica	1,05	1,11	1,14	1,18	1,25	1,43	1,25	1,25	1,43	1,67	1,43	1,25
Medida	1,05	1,14	1,17	1,19	1,29	1,44	1,29	1,27	1,42	1,69	1,35	1,36
Características de VFUR												
Amorfa o cristalina	Crist.	Crist.	Crist.									
Valores teóricos												
M _n (Da)	414	430	440	450	470	520	464	468	516	580	762	675
WPU (g/mol)	207	217	221	226	237	262	233	235	260	294	256	339
Valores medidos												
WPU (g/mol)	207	218	229	237	242	270	233	233	260	290	279	366
T _c (°C)	85	84	83	83	82	78	81	74	68	66	66	61
ΔH _c (J/g)	195	182	165	172	185	176	177	161	147	124	86	99
T _m (°C)	100	98	99	98	97	97	97	91	91	89	94	74
ΔH _m (J/g)	204	184	172	179	184	177	185	165	139	124	91	102

Tabla 4: Iniciador de radicales, agentes de flujo, inhibidores y pigmentos usados para la preparación de las composiciones termoendurecibles de revestimiento emt polvo

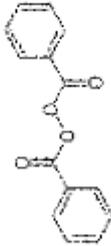
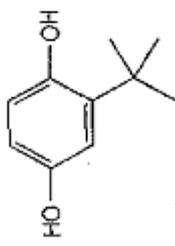
Nombre químico	Estructura	Nombre comercial	Descripción o uso
Peróxido de benzóilo (BPO)		Luperox® A75 de Akema	Iniciador de radicales / peróxido / peróxido orgánico
		Byk® 301 de Byk	Agente de flujo
		Resiflow® PV5 de W orlée-Chemie	Agente de flujo
Hydroquinona			Inhibidor
2-t-butil-hidroquinona			Inhibidor
Dióxido de titanio		Kronos® 2310 de Kronos Titan GmbH	Pigmento blanco

Tabla 5. Composiciones comparativas termoadesivables de revestimiento en polvo y revestimientos en polvo que comprenden una resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) cristalina como agente de curado teniendo dicha VFUR una R_{VFUR} fuera del intervalo reivindicado pertinente.

Composición termoadesivable de revestimiento de polvo	CompPCC1	CompPCC2	CompPCC3	CompPCC4	CompPCC5	CompPCC6	CompPCC7	CompPCC8	CompPCC9	CompPCC10	CompPCC11
Resina insaturada (g)	UR1 146,7	UR5 150,0	UR1 132,8	UR1 150,0	UR1 127,8	UR2 135,0	UR2 120,0	UR2 138,3	UR2 146,7	UR1 146,7	UR1 146,7
Resina de uretano funcionalizada con vinilo (g)	CompVFUR1 29,9	CompVFUR1 30,6	CompVFUR2 45,2	CompVFUR3 43,8	CompVFUR4 50,3	CompVFUR5 48,9	CompVFUR6 115,0	CompVFUR7 111,7	CompVFUR8 29,9	CompVFUR1 111,7	CompVFUR8 29,9
Luparox® A75 (g)	11,4	11,7	11,4	11,4	12,9	11,4	16,1	16,1	16,1	16,1	11,4
2-t-butildioquinona (g)	0,071	0,072	0,071	0,071	0,080	0,071	0,100	0,100	0,100	0,100	0,071
Byk® 361 (g)							1,70				
Resiflow® PV 5 (g)	3,53	3,61	3,53	3,53	4,01	3,53		2,50	2,50	1,70	3,53
Kronos® 2310 (g)	58,3	59,6	58,3	58,3	66,1	58,3	82,5	82,5	82,5	82,5	58,3
VFUR amorfa o cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina
R _{VFUR} teórica	1,00	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,00	2,06	2,07	1,00	1,00
R _{VFUR} medida	1,02	1,02	2,22	2,42	2,02	1,82	1,02	2,62	2,45	1,02	0,99
Evaluación de la procesabilidad antes, durante y después de la extrusión	CompPCC1	CompPCC2	CompPCC3	CompPCC4	CompPCC5	CompPCC6	CompPCC7	CompPCC8	CompPCC9	CompPCC10	CompPCC11
Procesabilidad	Deficiente	Deficiente	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Deficiente	Deficiente	Deficiente	Deficiente	Deficiente
D _r (°C)	39,4	41,2	18,3	18,8	22,0	28,1	n. a. b.	n. m.	n. m.	n. m.	39,8
Propiedades de la TPCC	CompPCC1	CompPCC2	CompPCC3	CompPCC4	CompPCC5	CompPCC6	CompPCC7	CompPCC8	CompPCC9	CompPCC10	CompPCC11
PPS 1 mes (0-10, 10 = la mejor)	2	3	5	3	3	3	2	6	7	1	n. p. g.
Tg(°C)	30	39	40	42	44	35	28	41	41	41	n. p. g.
Propiedades del revestimiento de polvo en los Ejemplos	CompPC1	CompPC2	CompPC3	CompPC4	CompPC5	CompPC6	CompPC7	CompPC8	CompPC9	CompPC10	CompPC11
Dureza König (s)	186	216	n. a.	n. a.	130	144	175	88	25	17	n. a.
Adhesión (0-5, 0 = la mejor)	0	n. m.	0	3	1	0	1	1	1	1	n. a.
Impacto directo sobre MDF (pulgada libras)	3	2	5	4	4	4	5	14	10	12	n. a.
ESP (mm)	0,9	0,6	0,6	0,8	6,3	6,4	6,6	7,4	6,5	7,0	n. a.
Brillo 20°	78	71	n. a.	n. a.	31	59	54	70	43	20	n. a.
Brillo 60°	93	93	n. a.	n. a.	78	92	88	93	78	51	n. a.
Brillo neblina	112	219	n. a.	n. a.	494	341	307	222	220	43	n. a.
Lisura (1-10, 10 = la mejor)	2	2	0	0	2	1	3	3	6	7	n. a.
Resistencia a etanol (1-5, 5 = la mejor)	3	5	5	5	4	3	3	4	3	2	n. a.
Resistencia al café (1-5, 5 = la mejor)	4	4	2	2	3	2	3	2	2	2	n. a.
Resistencia al vino tinto (1-5, 5 = la mejor)	4	4	3	3	3	3	3	3	3	3	n. a.
Resistencia a la acetona (1-5, 5 = la mejor)	2	3	3	3	3	3	3	2	2	2	n. a.

Tabla 6: Composición comparativa termoendurecible de revestimiento en polvo y sus revestimientos en polvo que comprenden una resina de uretano funcionalizada con vinilo amorfa como agente de curado.

Composición termoendurecible de revestimiento en polvo		CompPCC12	CompPCC13	CompPCC14	CompPCC15	CompPCC16
Resina insaturada (g)	UR1	141,3	UR1	UR1	UR1	UR1
		141,3	141,3	150,0	150,0	112,1
Resina de uretano funcionalizada con vinilo (g)	CompVFUR9	CompVFUR9	CompVFUR10	CompVFUR11	CompVFUR12	CompVFUR13
		32,1	38,0	59,1	47,0	64,6
Luparox® A75 (g)	11,2	11,6	13,5	12,7	11,4	
2-t-butilhidroquinona (g)	0,069	0,072	0,084	0,079	0,071	
Resiflow® PV 5 (g)	3,47	3,59	4,18	3,94	3,53	
Kronos® 2310 (g)	57,2	59,2	69,0	65,0	58,3	
VFUR amorfa o cristalina	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa
R _{VFUR} teórica	1,00	1,25	2,00	1,25	2,00	
R _{VFUR} medida	1,01	1,29	3,56	1,63	3,29	
Evaluación de la procesabilidad antes, durante y después de la extrusión	CompPCC12	CompPCC13	CompPCC14	CompPCC15	CompPCC16	
Procesabilidad	n. p. e.	n. p. e.	n. p. e.	n. p. e.	Muy buena	
D(°C)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	1,9	
Propiedades de la TPCC	CompPCC12	CompPCC13	CompPCC14	CompPCC15	CompPCC16	
PPS 1 mes (0-10, 10 = la mejor)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	6	
T _g (°C)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	42	
Propiedades del revestimiento de polvo	CompPCC12	CompPCC13	CompPCC14	CompPCC15	CompPCC16	
Curado como se menciona en los Ejemplos	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.		
Dureza König (s)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	204	
Adhesión (0-5, 0 = la mejor)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	4	
Impacto directo sobre MDF (pulgada libras)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	0	
ESP (mm)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	0,4	
Brillo 20°	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	21	
Brillo 60°	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	69	
Brillo neblina	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	527	
Lisura (1-10, 10 = la mejor)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	1	
Resistencia a etanol (1-5, 5 = la mejor)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	3	
Resistencia al café (1-5, 5 = la mejor)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	4	
Resistencia al vino tinto (1-5, 5 = la mejor)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	3	
Resistencia a la acetona (1-5, 5 = la mejor)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	3	

Tabla 7: Composición Inventiva termoendurecible de revestimiento en polvo y revestimiento en polvo que comprenden una resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) cristalina como agente de curado, teniendo dicha VFUR una R_{VFUR} dentro del intervalo reivindicado pertinente.

Composición termoendurecible de revestimiento en polvo		InvPCC1	InvPCC2	InvPCC3	InvPCC4	InvPCC5	InvPCC6	InvPCC7
Resina insaturada (g)		UR1	UR1	UR1	UR1	UR1	UR5	UR1
		146,4	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0
Resina de uretano funcionalizada con vinilo (g)		InvVFUR1	InvVFUR2	InvVFUR3	InvVFUR4	InvVFUR5	InvVFUR5	InvVFUR6
		30,3	32,3	33,0	33,8	35,3	35,3	39,0
Luparox® A75 (g)		11,4	11,8	11,8	11,9	12,0	12,0	12,2
2-t-butilhidroquinona (g)		0,071	0,073	0,073	0,074	0,074	0,074	0,076
Hidroquinona (g)								
Resiflow® PV 5 (g)		3,53	3,65	3,66	3,68	3,71	3,71	3,78
Kronos® 2310 (g)		58,3	60,1	60,4	60,6	61,1	61,1	62,4
VFUR amorfa o cristalina								
R _{VFUR} teorica		Cristalina						
R _{VFUR} medida		1,05	1,11	1,14	1,18	1,25	1,25	1,43
		1,05	1,14	1,17	1,19	1,29	1,29	1,44
Evaluación de la procesabilidad antes, durante y después de la extrusión		InvPCC1	InvPCC2	InvPCC3	InvPCC4	InvPCC5	InvPCC6	InvPCC7
Procesabilidad		Muy buena						
D ₅₀ (°C)		22,4	18,8	21,3	22,3	21,8	22,8	19,8
Propiedades de la TPCC		InvPPC1	InvPPC2	InvPPC3	InvPPC4	InvPPC5	InvPPC6	InvPPC7
PPS 1 mes (0-10, 10 = la mejor)		5	6	6	5	6	5	7
T _g (°C)		34	35	33	32	41	41	41
Propiedades del revestimiento en polvo		InvPC1	InvPC2	InvPC3	InvPC4	InvPC5	InvPC6	InvPC7
Curado como se menciona en los Ejemplos								
Dureza König (s)		185	176	181	176	174	197	64
Adhesión (0-5, 0 = la mejor)		1	0	0	0	1	0	1
Impacto directo sobre MDF(pulgada libras)		2	6	4	3	4	2	3
ESP (mm)		7	1,9	6,2	6,5	3,5	0,4	0,4
Brillo 20°		73	51	65	61	47	53	1
Brillo 60°		92	89	90	91	88	91	5
Brillo neblina		131	408	220	270	415	421	9
Lisura (1-10, 10 = la mejor)		2	3	2	2	2	2	1
Resistencia a etanol (1-5, 5 = la mejor)		3	4	4	4	4	5	5
Resistencia al café (1-5, 5 = la mejor)		3	3	4	4	3	4	3
Resistencia al vino tinto (1-5, 5 = la mejor)		4	4	4	4	4	4	3
Resistencia a la acetona (1-5, 5 = la mejor)		2	3	3	3	3	3	3

Tabla 7, continuación: Composición Inventiva termoendurecible de revestimiento en polvo y revestimiento en polvo que comprenden una resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) cristalina como agente de curado, teniendo dicha VFUR una R_{VFUR} dentro del intervalo reivindicado pertinente.

Composición termoendurecible de revestimiento en polvo												
	InvPCC8	InvPCC9	InvPCC10	InvPCC11	InvPCC12	InvPCC13	InvPCC14	InvPCC15		UR1	UR2	UR3
Resina insaturada	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	78,5	300,0	300,0	UR3			
Resina de uretano funcionalizada con vinilo	InvVFUR7	InvVFUR8	InvVFUR9	InvVFUR10	InvVFUR11	InvVFUR12	InvVFUR5	InvVFUR8				
(g)	34,8	35,1	38,7	43,5	38,1	26,5	129,1	128,6				
Luparox® A75 (g)	11,9	11,9	12,2	12,5	12,1	6,8	13,8	13,8				
2-t-butilhidroquinona (g)	0,074	0,074	0,075	0,077	0,075	0,042						
Hidroquinona (g)	3,70	3,70	3,77	3,87	3,76	2,10	0,300	0,300				
Resiflow® PV 5 (g)	61,0	61,1	62,3	63,9	62,1	34,6	128,7	128,6				
Kronos® 2310 (g)												
VFUR amorfa o cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina	Cristalina				
R _{VFUR} teórica	1,25	1,25	1,43	1,67	1,43	1,25	1,25	1,25				
R _{VFUR} medida	1,29	1,27	1,42	1,69	1,35	1,36	1,29	1,27				
Evaluación de la procesabilidad antes, durante y después de la extrusión	InvPCC8	InvPCC9	InvPCC10	InvPCC11	InvPCC12	InvPCC13	InvPCC14	InvPCC15				
Procesabilidad	Muy buena											
D(°C)	18,9	35,0	24,3	23,3	31,9	n.m.	30,3	33,6				
Propiedades de la TPCC												
PPS 1 mes (0-10, 10 = la mejor)	7	6	6	6	5	5	8	8				
T _g (°C)	40	47	41	41	32	29	42	40				
Propiedades del revestimiento en polvo												
Curado como se menciona en los Ejemplos												
Dureza König (s)	125	172	150	130	168	140	168	162				
Adhesion (0-5, 0 = la mejor)	1	1	1	1	1	0	1	1				
Impacto directo sobre MDF(pulgada-libras)	5	6	6	6	3	2	2	2				
ESP (mm)	2,8	4,5	6	5,8	0,8	2	n.m.	n.m.				
Brillo 20°	6	58	63	33	71	78	57	49				
Brillo 60°	32	88	87	81	92	91	90	89				
Brillo neblina	237	228	142	469	166	82	92	200				
Lisura (1-10, 10 = la mejor)	1	3	4	2	3	5	3	4				
Resistencia a etanol (1-5, 5 = la mejor)	5	3	3	3	4	4	5	5				
Resistencia al café (1-5, 5 = la mejor)	4	4	3	3	3	3	4	4				
Resistencia al vino tinto (1-5, 5 = la mejor)	4	3	3	3	3	3	3	3				
Resistencia a la acetona (1-5, 5 = la mejor)	3	3	3	3	3	3	3	3				

Tabla 8. Composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo inventivas InvPCC14 e InvPCC15, y sus revestimientos en polvo que comprenden una resina de uretano funcionalizada con vinilo cristalina (VFUR) como agente de curado, teniendo dicha VFUR una R_{VFUR} dentro del intervalo reivindicado pertinente; los revestimientos de polvo de estas composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo se produjeron como se describe en Ejemplos/b. Preparación de InvPC14-15 a través del procedimiento de revestimiento de polvo en molde.

5

Composición termoendurecible de revestimiento en polvo	InvPCC14	InvPCC15
Resina Insaturada	UR3	UR3
(g)	300,0	300,0
Resina de uretano funcionalizada con vinilo	InvVFUR5	InvVFUR8
(g)	129,1	128,6
Luparox® A75 (g)	13,8	13,8
Hidroquinona (g)	0,300	0,300
Resiflow® PV 5 (g)	8,58	8,57
Kronos® 2310 (g)	128,7	128,6
VFUR amorfa o cristalina	Cristalina	Cristalina
R_{VFUR} teórica	1,25	1,25
R_{VFUR} medida	1,29	1,27
Evaluación de la procesabilidad antes, durante y después de la extrusión	InvPCC14	InvPCC15
Procesabilidad	Muy buena	Muy buena
D (°C)	30,3	33,6
Propiedades de revestimiento de material en polvo	InvPC14	InvPC15
Curado como se ha mencionado en los Ejemplos		
Resistencia al rayado (N)	7	7

Ejemplos de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo cristalinas que tienen una R_{VFUR} fuera del intervalo reivindicado pertinente (ejemplos comparativos) utilizadas como agente de curado en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, se dan en la Tabla 5. Como puede verse a partir de los Ejemplos comparativos en la Tabla 5, la mayoría de dichas composiciones comparativas demostraron una deficiente procesabilidad (CompPCC1, CompPCC2, CompPCC7-12), mientras que las que demostraron una buena procesabilidad (CompPCC3-6), tenían al menos una deficiente estabilidad en almacenamiento (<5) (CompPCC4-6), o al menos lisura inaceptable (<1) (CompPCC3-4), o deficiente resistencia al café (<3) (CompPCC3-4 y CompPCC6). Por ello, está claro que ninguno de los Ejemplos comparativos de la Tabla 5 combinaban mejorada procesabilidad con buena estabilidad en almacenamiento, buena lisura y buena resistencia al café.

10

15

Se usó Uracross® P3307 como agente de curado en las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo comparativas CompPCC1, CompPCC2, CompPCC7, CompPCC10. Uracross® P3307 es un ejemplo de una resina de uretano funcionalizada con vinilo sólida cristalina que es una resina de uretano terminada en vinil-éter que no lee la resina de uretano funcionalizada con vinilo de la invención ya que tiene una R_{VRUF} igual a 1,02 que está fuera del intervalo reivindicado de R_{VRUF} para la VFUR de la invención. La procesabilidad de todas estas composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo comparativas que comprenden Uracross® P3307 como agente de curado era deficiente ya que, después de la extrusión, la composición era pegajosa (sobre los rodillos refrigerantes), era difícil de descamar (deficiente exfoliación) y era difícil de triturar y de tamizar (deficiente trituración y tamizado). Además, la estabilidad al almacenamiento de todas estas composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo comparativas que comprenden Uracross® P3307 como agente de curado era deficiente (<5) y además todas estas composiciones comparativas tenían un valor de D superior a 35 °C. Además, CompPCC1 y CompPCC10 fracasaron también en resistencia a la acetona, mientras que CompPCC10 fracasó además en resistencia al café (<3).

20

25

Ejemplos de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo amorfas (ejemplos comparativos) utilizadas como un agente de curado en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, se dan en la Tabla 6. Como puede verse a partir de los Ejemplos comparativos en la Tabla 6, casi todos los revestimientos de polvo que comprenden una VFUR amorfa (véase CompPCC13-16) fallaban en procesabilidad ya que estas composiciones fallaban durante la premezcla, así ni siquiera era posible extruir/preparar estas composiciones. Como consecuencia,

30

la pegajosidad, descamación, trituración y tamizado, así como los valores de D no se evaluaron/midieron; el CompPCC16 que tenía buena procesabilidad no tenía flexibilidad (resistencia al impacto directo igual a 0 pulgadas•libras (0 mm • kg). Por lo tanto, es evidente que ninguno de los Ejemplos comparativos de la Tabla 6 combinaba una mejorada procesabilidad con buena flexibilidad.

- 5 Además, al comparar las propiedades de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo comparativas y las de sus correspondientes revestimientos en polvo de la Tabla 5 (VFUR cristalina comparativa como se explica en el presente documento) con las propiedades de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo comparativas y las de sus correspondientes revestimientos en polvo de la Tabla 6 (VFUR amorfa como se explica en el presente documento), se ha encontrado que cuando se usaron resinas de uretano
- 10 funcionalizadas con vinil-éter amorfas en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, dichas composiciones de revestimiento en polvo y sus revestimientos en polvo presentaron propiedades de película de revestimiento inferiores como lisura y/o flexibilidad en comparación con las propiedades de la película de revestimiento de las composiciones de revestimiento en polvo y las composiciones obtenidas de revestimientos en polvo que comprenden resinas de uretano funcionalizadas con vinil-éter cristalinas (comparativas).
- 15 Ejemplos de resinas de uretano funcionalizadas con vinilo cristalinas que tienen una R_{VFUR} dentro del intervalo reivindicado pertinente (ejemplos inventivos) utilizadas como agente de curado en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, se dan en la Tabla 7. Como puede verse a partir de los ejemplos inventivos en la Tabla 7, todas las composiciones inventivas tenían una mejorada procesabilidad, una buena estabilidad en almacenamiento, una aceptable lisura, una buena flexibilidad y una buena resistencia al café.
- 20 Ejemplos de composiciones inventivas termoendurecibles de revestimiento en polvo InvPCC14 e InvPCC15 y sus revestimientos en polvo que comprenden una resina de uretano funcionalizada con vinilo cristalina (VFUR) como agente de curado, presentando dichas VFUR con R_{VFUR} dentro del intervalo reivindicado pertinente en la Tabla 8. Los revestimientos de polvo de estas composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo se produjeron como se describe en Ejemplos/b. Preparación de InvPC14-15 a través del procedimiento de revestimiento de polvo
- 25 en molde. Como puede verse en la Tabla 8, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención tenían una buena resistencia al rayado (>1 N).

Por lo tanto, como puede verse de los Ejemplos en las Tablas 5, 6, 7 y 8, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo que tienen una mejorada procesabilidad, una buena estabilidad en almacenamiento y una

30 vez curadas proporcionan revestimientos de polvo que tienen lisura aceptable, buena flexibilidad, buena resistencia al café, buena resistencia al rayado, solo pueden prepararse a partir de una composición termoendurecible de revestimiento en polvo que comprende una VFUR y/o una VFURC según la reivindicación 1.

REIVINDICACIONES

1. Una resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFUR) en donde
 - la VFUR es cristalina con una entalpía de fusión de al menos 35 J/g; y
 - la VFUR tiene una R_{VFUR} de al menos 1,04 y de 1,80 como máximo, y
- 5 en donde la entalpía de fusión se mide mediante Calorimetría Diferencial de Barrido según la descripción, y en donde la R_{VFUR} que está asociada con la relación de enlaces de uretano en la VFUR frente a grupos vinilo en la VFUR, se mide por espectroscopía de RMN de 1H según la descripción.
2. La VFUR según la reivindicación 1, preparada a partir de
 - al menos un compuesto A que comprende grupos isocianato; y
 - al menos un compuesto B que comprende grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET), compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES), compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES); y
 - al menos un compuesto orgánico C que comprende grupos hidroxilo.
- 10 3. La VFUR según la reivindicación 2, en donde el compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET), y compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES).
4. La VFUR según la reivindicación 2, en donde el compuesto B es un compuesto que comprende grupos vinil-éter (VET).
5. La VFUR según una cualquiera de las reivindicaciones 3-4, en donde el compuesto B es un alcohol de vinil-éter.
6. La VFUR según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la VFUR tiene una R_{VFUR} de al menos 1,06 y de 1,80 como máximo.
- 20 7. La VFUR según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la VFUR tiene una R_{VFUR} de al menos 1,10 y de 1,80 como máximo.
8. La VFUR según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la VFUR tiene una R_{VFUR} de al menos 1,10 y de 1,71 como máximo.
- 25 9. La VFUR según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la VFUR tiene una R_{VFUR} de al menos 1,18 y de 1,45 como máximo.
10. La VFUR según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde dicha resina es sólida a 23 °C y a presión atmosférica.
11. Un procedimiento para la fabricación de una VFUR definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de hacer reaccionar un compuesto A, comprendiendo dicho compuesto A grupos isocianato, con un compuesto B y un compuesto orgánico C, comprendiendo dicho compuesto B grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET), compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES), compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES), dicho compuesto orgánico C comprende grupos hidroxilo, para proporcionar dicha resina
 - hacer reaccionar el compuesto A con el compuesto orgánico C para formar un aducto, terminado en isocianato, del compuesto A con el compuesto orgánico C, y
 - hacer reaccionar el aducto, terminado en isocianato, del compuesto A con el compuesto orgánico C con el compuesto B para proporcionar dicha resina.
- 30 12. Una composición de resina de uretano funcionalizada con vinilo (VFURC) que comprende al menos una primera resina de uretano funcionalizada con vinilo (FVFUR) y una segunda resina de uretano funcionalizada con vinilo (SVFUR), en donde
 - al menos una de las FVFUR o SVFUR sea cristalina con una entalpía de fusión de al menos 35 J/g; y
 - la VFURC sea cristalina con una entalpía de fusión de al menos 35 J/g; y
 - la VFURC tenga una relación R_{VFURC} de al menos 1,04 y 1,80 como máximo, y
- 45 en donde la entalpía de fusión se mide mediante Calorimetría Diferencial de Barrido según la descripción, y en donde la R_{VFURC} que está asociada con la relación de enlaces de uretano en la VFURC frente a grupos vinilo en la VFURC, se mide por espectroscopía de RMN de 1H según la descripción.
- 50 13. La VFURC según la reivindicación 12, en donde al menos una de la FVFUR o la SVFUR se prepara a partir de:
 - al menos un compuesto A que comprende grupos isocianato; y
 - al menos un compuesto B que tiene grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET), compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES), compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES); y

- al menos un compuesto orgánico C que comprende grupos hidroxilo.
14. La VFURC según una cualquiera de las reivindicaciones 12-13, en donde la VFURC tiene una R_{VFURC} de al menos 1,06 y de 1,80 como máximo.
- 5 15. La VFURC según una cualquiera de las reivindicaciones 12-13, en donde la VFURC tiene un R_{VFURC} de al menos 1,10 y de 1,80 como máximo.
16. La VFURC según una cualquiera de las reivindicaciones 12-13, en donde la VFURC tiene una R_{VFURC} de al menos 1,10 y de 1,71 como máximo.
17. La VFURC según una cualquiera de las reivindicaciones 12-13, en donde la VFURC tiene una R_{VFURC} de al menos 1,18 y de 1,45 como máximo.
- 10 18. La VFURC según una cualquiera de las reivindicaciones 12-17, en donde la FVFUR y la SVFUR son una VFUR según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
19. La VFURC según una cualquiera de las reivindicaciones 12-18, en donde cada una de la FVFUR y la SVFUR es una VFUR según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
- 15 20. Un procedimiento para fabricar una VFURC como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 12-19, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- proporcionar una FVFUR;
 - proporcionar una SVFUR;
 - mezclar juntas la FVFUR y la SVFUR para obtener dicha VFURC.
- 20 21. Un procedimiento para fabricar una FVFUR o una SVFUR según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 12-13 y 18-19, que comprende la etapa de hacer reaccionar el compuesto A, comprendiendo dicho compuesto A grupos isocianato, con un compuesto B y un compuesto orgánico C, comprendiendo dicho compuesto B grupos hidroxilo y dicho compuesto B se selecciona del grupo que consiste en compuestos que comprenden grupos vinil-éter (VET), compuestos que comprenden grupos vinil-éster (VES), compuestos que comprenden grupos vinil-éter y vinil-éster (VET-VES), dicho compuesto orgánico C comprende grupos hidroxilo, para proporcionar dicha FVFUR o SVFUR,
- 25 o comprendiendo alternativamente dicho procedimiento las etapas:
- hacer reaccionar el compuesto A con el compuesto orgánico C para formar un aducto, terminado en isocianato, del compuesto A con el compuesto orgánico C, y
 - hacer reaccionar el aducto, terminado en isocianato, del compuesto A con el compuesto orgánico C, con el
- 30 compuesto B para proporcionar dicha FVFUR o SVFUR.
22. Una composición termoendurecible de revestimiento en polvo que comprende una VFUR como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 y/o una VFURC como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 12-19 y una resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas.
- 35 23. La composición termoendurecible de revestimiento en polvo según la reivindicación 22, en donde las insaturaciones etilénicas son insaturaciones etilénicas diácidas.
24. La composición termoendurecible de revestimiento en polvo según la reivindicación 23, en donde las insaturaciones etilénicas diácidas son insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.
- 40 25. La composición termoendurecible de revestimiento en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 22-24, en donde la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas se selecciona del grupo que consiste en resinas de poliéster, resinas acrílicas, poliuretanos, resinas epoxi, poliamidas, poliesteramidas, policarbonatos y combinaciones de los mismos.
26. La composición termoendurecible de revestimiento en polvo según la reivindicación 22, en donde la resina insaturada que comprende insaturaciones etilénicas es una resina de poliéster insaturada que comprende insaturaciones etilénicas del ácido 2-butenodioico.
- 45 27. La composición termoendurecible de revestimiento en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 22-26, en donde la composición termoendurecible de revestimiento en polvo comprende además un iniciador de radicales y opcionalmente: a) un acelerante y/o b) un co-acelerante y/o c) un inhibidor.
- 50 28. Un procedimiento para fabricar una composición termoendurecible de revestimiento en polvo según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 22-27 que comprende las etapas de:
- a. mezclar los componentes de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo para obtener una premezcla;
 - b. calentar la premezcla, preferiblemente en una extrusora, para obtener un producto extruido;
 - c. enfriar el producto extruido para obtener un producto extruido solidificado; y
 - d. triturar el producto extruido solidificado en partículas más pequeñas para obtener la composición

termoendurecible de revestimiento en polvo.

29. Una composición termoendurecible de revestimiento en polvo curada de las reivindicaciones 22-27.

30. Un artículo que tiene revestida y curada sobre él una composición termoendurecible de revestimiento en polvo según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 22-27.

5 31. El artículo según la reivindicación 30, en donde dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en artículos termosensibles y artículos no termosensibles.

32. El artículo según la reivindicación 31, en donde dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en madera, tablero de fibra de baja densidad, tablero de fibra de densidad media, tablero de fibra de alta densidad, plástico, material compuesto termoplástico, material compuesto termoendurecido, materiales compuestos reforzados con fibra, materiales sándwich, metal y combinaciones de los mismos.

10 33. Un procedimiento para fabricar un artículo revestido que comprende las etapas de:

- aplicar una composición termoendurecible de revestimiento en polvo como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 22-27 a un artículo, dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en artículos que comprenden componentes termosensibles y artículos que comprenden componentes no termosensibles y
- 15 artículos que comprenden una combinación de componentes termo-sensibles y no termosensibles;
- calentar y/o irradiar la composición termoendurecible de revestimiento en polvo durante un tiempo suficiente y a una temperatura adecuada para curar la composición termoendurecible de revestimiento en polvo para obtener el artículo revestido.

20 34. Un procedimiento para fabricar un artículo revestido que comprende las etapas de:

- aplicar, a la pared interior de un molde, una composición termoendurecible de revestimiento en polvo como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 22-27;
- introducir, posteriormente, un compuesto de relleno en el molde para conformar con dicho compuesto de relleno un artículo, dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en artículos que comprenden
- 25 componentes termosensibles y artículos que comprenden componentes no termosensibles y artículos que comprenden una combinación de componentes termosensibles y no termosensibles;
- calentar y/o irradiar la composición termoendurecible de revestimiento en polvo y, opcionalmente también, el compuesto de relleno para obtener el artículo revestido.

35. Uso de:

- una VFUR como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-10; o
- 30 - una VFURC como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 12-19; o
- una composición termoendurecible de revestimiento en polvo como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 22-27; o
- un artículo como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 30-32;

35 en revestimientos en polvo, revestimientos de polvo en molde, impresión en 3D, aplicaciones en automoción, aplicaciones marinas, aplicaciones aeroespaciales, aplicaciones médicas, aplicaciones en defensa, aplicaciones deportivas/recreativas, aplicaciones arquitectónicas, aplicaciones de embotellado, aplicaciones domésticas, aplicaciones de maquinaria, aplicaciones en latas, aplicaciones en bobinas, aplicaciones de energía, aplicaciones textiles y aplicaciones eléctricas.