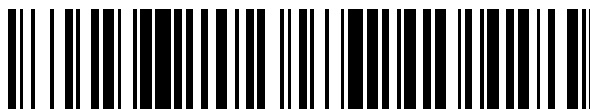


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 393**

51 Int. Cl.:

C08F 2/06 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2015 PCT/EP2015/059118**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015 WO15165860**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2015 E 15717922 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3137510**

54 Título: **Proceso para preparar sistemas de resina acrílica de revestimiento en polvo**

30 Prioridad:

30.04.2014 US 201461986433 P

11.07.2014 EP 14176750

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

10.08.2018

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)

Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

CINOMAN, DOUGLAS S.;
LARSON, GARY ROBERT y
WILHELM, JUSTIN E.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 678 393 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

Proceso para preparar sistemas de resina acrílica de revestimiento en polvo

Campo técnico

- 5 Esta descripción se refiere a un proceso para preparar sistemas de resina de revestimiento en polvo y a las resinas de revestimiento en polvo y las composiciones de revestimiento en polvo preparadas por dicho proceso. Más específicamente, la descripción se refiere a un proceso para preparar sistemas de resina acrílica de revestimiento en polvo que comprende polimerizar uno o más monómeros acrílicos, tales como monómeros con funcionalidad epoxi, hidroxilo o ácido, en presencia de partículas submicrométricas hidrófobas.

Antecedentes

- 10 Las porciones expuestas de ruedas metálicas u otros embellecedores en un coche a toda velocidad se ven sometidas a grava volante que puede erosionar su revestimiento protector. Se necesita una película dura y tenaz para proteger estas partes. Además, a menudo es deseable que el revestimiento presente una buena transparencia cuando se usan ruedas o embellecedores de aluminio o aleación. La e película idealmente sería no porosa y presentaría una adhesión superior al metal para evitar la dispersión de la corrosión en la interfaz entre la película y el metal (conocida también como corrosión filiforme).

- 15 La patente de Estados Unidos Publicada 2009/0192247 de Daly et al. ("Daly") describe el uso de composiciones de revestimiento en polvo de resina acrílica termoestable que comprenden partículas submicrométricas hidrófobas como un medio para formar revestimientos en polvo curados resistentes a la corrosión filiforme para sustratos de aluminio, aleación forjada o metálicos. Daly describe también que la partícula submicrométrica hidrófoba se añade a la composición de revestimiento en polvo antes o durante el mezclado íntimo o aglomeración de las partículas de resina para formar la composición de revestimiento en polvo y convertirse en parte de la partícula o aglomerado del revestimiento en polvo, o que una porción de las partículas submicrométricas hidrófobas usadas puede combinarse posteriormente o combinarse en seco, es decir, como partículas separadas, con la composición de revestimiento en polvo mezclada íntimamente. La patente de Estados Unidos Publicada 2014/00509285 de Gebauer et al. describe un aditivo reológico, submicrométrico, hidrófobo, combinado con un aglutinante y un agente de mateado para formar una mezcla homogénea.

- 20 La patente europea publicada EP 2 048 116, de ChemIP B.V., describe nanopartículas funcionalizadas con organosilanol que se forman en una mezcla azeotrópica agua/disolvente y se procesan adicionalmente hasta que se consigue un contenido de agua deseado. Si se desea, puede añadirse más agua a la composición de revestimiento.
- 30 Aunque las composiciones de revestimiento en polvo convencionales que incluyen partículas submicrométricas hidrófobas han proporcionado una resistencia a la corrosión filiforme adecuada hasta la fecha, sigue habiendo una necesidad de composiciones de revestimiento en polvo mejoradas, particularmente para su uso como capas de revestimiento superior transparentes, para aplicaciones de embellecedores de automóvil o ruedas de automóvil, que permitan proporcionar mejoras a la suavidad, dureza, resistencia química, resistencia a la intemperie de un
- 35 revestimiento en polvo curado, al tiempo que sigue manteniendo una buena transparencia.

Descripción detallada

- Se proporciona en la presente memoria un proceso para preparar un sistema de resina acrílica de revestimiento en polvo que comprende polimerizar en disolución al menos un monómero acrílico en un disolvente no acuoso en presencia de una partícula submicrométrica hidrófoba y un iniciador, en donde el al menos un monómero acrílico se elige entre monómeros con funcionalidad epoxi, monómeros con funcionalidad ácido o combinaciones de los mismos, y en donde la polimerización ocurre en condiciones exentas de agua. La descripción proporciona un sistema de resina de revestimiento en polvo formado (co)polimerizando en disolución monómeros acrílicos en presencia de partículas submicrométricas hidrófobas en un disolvente no acuoso. La polimerización de monómeros acrílicos en un disolvente no acuoso en presencia de partículas submicrométricas hidrófobas hace que las partículas se dispersen íntimamente en la disolución con el polímero en crecimiento. Se cree que dispersar partículas submicrométricas hidrófobas durante la síntesis de la resina da lugar a una transparencia, dureza y suavidad mejoradas en los revestimientos en polvo curados resultantes, particularmente para revestimientos en polvo curados para revestimiento transparente o revestimiento transparente coloreado. Además, algunas resinas de revestimiento en polvo producidas por realizaciones de los procesos descritos en la presente memoria pueden ser particularmente útiles para composiciones de revestimiento en polvo curadas que se usan en aplicaciones de embellecedores de automóvil y revestimiento de ruedas.

- Se ha encontrado que las resinas de revestimiento en polvo producidas por los procesos descritos en la presente memoria mejoran la dureza y la suavidad sin sacrificar una buena transparencia óptica en el revestimiento en polvo curado en comparación con composiciones de revestimiento en polvo curadas que incluyen partículas submicrométricas hidrófobas añadidas a la mezcla en bruto de polvo antes del procesamiento o a la composición de revestimiento de polvo molido durante la etapa de extrusión.

Polimerizar los monómeros acrílicos y las partículas submicrométricas hidrófobas en condiciones secas, exentas de agua, o sustancialmente exentas de agua, puede evitar reacciones indeseables entre el monómero y el agua. Por ejemplo, cabría esperar que monómeros con funcionalidad epoxi, tales como aquellos descritos en los documentos CN 101358097 o KR 958539, reaccionaran con agua. Polimerizar los monómeros acrílicos y las partículas submicrométricas hidrófobas en condiciones secas, exentas de agua, o sustancialmente exentas de agua, puede evitar también la formación durante la polimerización de estructuras de núcleo/carcasa donde la partícula proporciona el núcleo y el polímero forma la carcasa. Los sistemas de resina de revestimiento en polvo formados a partir de tales estructuras de núcleo/carcasa, y las composiciones de revestimiento en polvo resultantes, forman partículas indeseables en lugar de películas que tienen una distribución de polímero y partículas. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento en polvo pueden proporcionar revestimientos en polvo curados transparentes o tintados que presentan mejoras respecto a la suavidad, dureza, resistencia química y resistencia a la intemperie del revestimiento en polvo curado, mientras siguen manteniendo una buena transparencia. Además, los revestimientos en polvo curados pueden presentar excelente resistencia a la corrosión filiforme sobre sustratos de aluminio o aleación forjada, tales como sustratos para ruedas de automóvil o embellecedores de automóvil. Por ejemplo, un sustrato de aluminio o aleación forjada puede limpiarse y pre-tratarse, con un pretratamiento con fosfato de zinc o fosfato de hierro, y después revestirse con una composición de revestimiento en polvo descrita en la presente memoria. Además, las composiciones de revestimiento en polvo forman también revestimientos en polvo curados resistentes a la corrosión sobre sustratos de hierro, acero, aleación de magnesio y latón.

Las composiciones de revestimiento en polvo incluyen partículas que tienen uno o más copolímeros acrílicos termoeestables y una o más partículas submicrométricas hidrófobas dispersadas íntimamente. En una realización, la una o más partículas submicrométricas hidrófobas añadidas se añaden preferiblemente como un ingrediente durante la síntesis de la resina en una cantidad de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 1,5% en peso, basado en el peso total del sistema de resina de revestimiento en polvo. El uno o más copolímeros acrílicos comprenden al menos un monómero acrílico elegido entre monómeros con funcionalidad epoxi y/o ácido acrílico, y preferiblemente monómeros con funcionalidad hidroxilo.

Las partículas submicrométricas hidrófobas adecuadas pueden incluir, pero sin que ello pretenda ser limitante, partículas que comprenden óxidos inorgánicos y uno o más compuestos de organosilicio. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos de organosilicio incluyen compuesto de oligoorganosilicio, compuestos de poliorganosilicio y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el compuesto de organosilicio preferiblemente está sustancialmente exento de grupos reactivos con la resina, es decir, grupos epoxi, ácido carboxílico, ácido mineral, amina, isocianato, vinilo, o acrílico. Como se usa en la presente memoria, el término "sustancialmente exento de grupos reactivos con la resina" se refiere a una molécula o compuesto que tiene aproximadamente 0,1% en peso o menos de un grupo funcional que reacciona con realizaciones de los copolímeros acrílicos en o como resultado del procesamiento y/o curado, basado en el peso total de la molécula o compuesto. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos de organosilicio preferidos incluyen polidimetil siloxano (PDMS), oligodimetil siloxano, polimetilfenil siloxano, y oligometilfenil siloxano. Alternativamente, el compuesto de organosilicio puede comprender de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 7,5% en peso de un grupo silanol (SiOH). En algunas realizaciones, las partículas de óxido inorgánico adecuadas pueden comprender partículas o aglomerados que tienen un tamaño promedio de partícula total de aproximadamente 0,001 μm (aproximadamente 1 nanómetro) a aproximadamente 1,0 μm , o, aproximadamente 0,004 μm o mayor, en otra realización, aproximadamente 0,25 micrómetros o menor, y, más preferiblemente, aproximadamente 0,1 μm o menor. Preferiblemente, el óxido inorgánico incluye sílice pirógena u óxidos metálicos, tales como alúmina, o combinaciones de los mismos.

Un ejemplo no limitante de compuestos de organosilicio que pueden usarse para preparar partículas submicrométricas hidrófobas incluyen polidiorganosiloxanos, poliorganosiloxanos, polidiorganosilazanos o poliorganosilazanos; organosilanos (por ejemplo, octil silano y diorganosilanos); organosilazanos (por ejemplo, hexametileno disilazano); organodisilazanos; oligómeros de silanos (por ejemplo, pentametildisiloxano); organooligosilazanos, y mezclas de los mismos. Como se usa en la presente memoria, el término "organo" se define mediante un grupo alquilo C_1 a C_{12} , cicloalquilo, (alquil)arilo o fenilo. En algunas realizaciones, el compuesto de organosilicio preferiblemente puede ser polidimetilsiloxano, poli(metilfenil)siloxano, o el producto de la reacción de condensación de un dihaloalquil silano o un dihalodialquil silano (es decir, un oligo- o poli-dialquilsiloxano).

En algunas realizaciones, las partículas de óxido inorgánico y aglomerados para preparar las partículas submicrométricas hidrófobas descritas en la presente memoria pueden tener un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 0,004 μm (aproximadamente 5 nanómetros) a aproximadamente 1,0 μm , preferiblemente, aproximadamente 0,2 micrómetros o menos, o aproximadamente 0,1 μm o menos o, más preferiblemente, aproximadamente 0,075 μm o menos. En algunas realizaciones, el óxido inorgánico puede ser o incluir sílice o sílice pirógena; óxidos metálicos (por ejemplo, óxidos de aluminio, óxidos de zinc, óxidos de titanio y óxidos de magnesio); silicatos (por ejemplo, silicatos de metal alcalino); y compuestos de óxido orgánico-inorgánico (por ejemplo, los productos de la reacción de condensación de (di)alcoxi silanos con sílice o silicatos), y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la una o más partículas submicrométricas hidrófobas es una sílice pirógena tratada, tal como el producto de la reacción de condensación de sílice pirógena tratada con dimetildihalosilano.

Algunos ejemplos de partículas submicrométricas hidrófobas adecuadas incluyen sílice pirógena tratada (calor) con dimetildiclorosilano, tal como aquellas disponibles en tamaños de partícula variados y comercializadas por Degussa

Corporation, Parsippany, New Jersey, USA, con las marcas comerciales AEROSIL R972, AEROSIL R974 o AEROSIL R976; sílice pirógena tratada con hexametildisilazano (HMDS), tal como aquellas comercializadas por Degussa Corporation, Parsippany, New Jersey, USA con la marca comercial AEROSIL RX 50; óxidos de zinc silanizados, tales como aquellos comercializados por Degussa Corporation, Parsippany, New Jersey, USA con la marca comercial VP AD NANO Z 805; óxidos de aluminio, tal como una dispersión al 30% en peso de Al_2O_3 de 20 nm en agua como la comercializada por Nanophase Technologies, Romeoville, Illinois, USA con la marca comercial NANOARC L-2255, o una dispersión al 55% en peso de Al_2O_3 de 250 nm en agua como la comercializada por Nanophase Technologies, Romeoville, Illinois, USA con la marca comercial NANOARC AL-2350, o una dispersión al 55% en peso de Al_2O_3 de 800 nm en agua como la comercializada por Nanophase Technologies, Romeoville, Illinois, USA con la marca comercial NANOARC AL-2850; óxido de aluminio pirógeno tratado con octilsilano, tal como aquellos comercializados por Degussa Corporation, Parsippany, New Jersey, USA con la marca comercial ALU C 805 AEROXIDE; sílice pirógena modificada con diclordimetilsilano, tal como aquellas comercializadas por Degussa Corporation, Parsippany, New Jersey, USA con la marca comercial AEROXIDE LE2; dióxidos de titanio hidrófobos altamente dispersados, tales como aquellos comercializados por Degussa Corporation, Parsippany, New Jersey, USA con la marca comercial AEROXIDE T 805; y sílices pirógenas hidrófobas, tales como aquellas comercializadas por Degussa Corporation, Parsippany, New Jersey, USA con las marcas comerciales AEROSIL R8200, AEROSIL R9200 y AEROSIL R504.

En algunas realizaciones, la una o más partículas submicrométricas hidrófobas pueden añadirse en una cantidad de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 2,0% en peso, basado en el peso total del sistema de resina de revestimiento en polvo, o hasta aproximadamente 1,0% en peso, para asegurar la transparencia del revestimiento o, más preferiblemente, hasta aproximadamente 0,5% en peso o, incluso más preferiblemente, hasta aproximadamente 0,3% en peso. En algunas realizaciones, las partículas submicrométricas hidrófobas se añaden preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 0,05% en peso o mayor.

Algunos ejemplos no limitantes de disolventes no acuosos incluyen tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de propilo, metil amil cetona, acetato de isoamilo, metil etil cetona, metil isobutil cetona, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el disolvente no acuoso no incluye dióxido de carbono supercrítico.

En algunas realizaciones, uno o más iniciadores adecuados para su uso durante la etapa de polimerización pueden incluir, pero sin que ello pretenda ser limitante, iniciadores térmicos o por radicales. Algunos ejemplos no limitantes de tales iniciadores incluyen terc-butil peroxi-2-etilhexanoato, terc-amil peroxi-2-etilhexanoato, terc-butil peroxidietilacetato, terc-butil peroxiisobutirato, peróxido de benzoílo, t-butil hidroperóxido, terc-butil perbenzoato, peróxido de cumeno, dimetilazobis-isobutirato, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetil-pentanonitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrilo), t-butil peroxi pivalato, y mezclas de los mismos. En algunas de tales realizaciones, uno o más de los iniciadores de polimerización se usan para preparar la composición de polímero acrílico en una cantidad que varía de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 9% en peso, basado en el peso total de los monómeros, o en otra realización preferiblemente de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 8% en peso, o, y en aún otra realización más preferiblemente, de aproximadamente 6% en peso a aproximadamente 7,5% en peso.

En algunas realizaciones, pueden añadirse partículas submicrométricas hidrófobas adicionales a la composición de revestimiento en polvo antes o durante el mezclado íntimo o aglomeración de las partículas de resina para formar composiciones de revestimiento en polvo además de la cantidad de partículas submicrométricas hidrófobas añadidas durante la síntesis del polímero. Estas partículas submicrométricas hidrófobas adicionales se convierten también en parte la partícula o aglomerado del revestimiento en polvo. Además, una porción de la una o más partículas submicrométricas hidrófobas, que no supera el 300% en peso de la cantidad total de partículas submicrométricas hidrófobas usadas, puede combinarse posteriormente o combinarse en seco, es decir, como partículas separadas, con la composición de revestimiento en polvo mezclada. Por consiguiente, en algunas realizaciones, el límite superior de la cantidad de partículas submicrométricas hidrófobas añadidas al polímero acrílico es aproximadamente 2% en peso. Por tanto, en algunas realizaciones, el límite superior de la cantidad de partículas submicrométricas en la combinación posterior o combinación en seco es de aproximadamente 0,6% en peso.

Los copolímeros acrílicos se obtienen a partir de monómeros acrílicos. Al menos un monómero acrílico se elige entre monómeros con funcionalidad epoxi, monómeros con funcionalidad ácido o combinaciones de los mismos, y opcionalmente monómeros con funcionalidad hidroxilo. En algunas realizaciones, puede seleccionarse uno o más monómeros de manera que el copolímero acrílico muestre una temperatura de transición vítrea (T_g) tal que asegure una resistencia al bloqueo y/o estabilidad del envase adecuadas sin comprometer las propiedades de flujo y de formación de película. En algunas realizaciones, los copolímeros acrílicos pueden tener una T_g en un intervalo de aproximadamente 40 grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$) a aproximadamente 90°C y, preferiblemente, más de aproximadamente 50°C .

En algunas realizaciones, los copolímeros son copolímeros acrílicos formados a partir de uno o más monómeros con funcionalidad epoxi y uno o más comonómeros de vinilo o acrílicos, y preferiblemente que están formados a partir de un comonómero que formaría por sí mismo un homopolímero que tiene una T_g que varía de aproximadamente 25°C a aproximadamente 175°C , o más preferiblemente más de aproximadamente 50°C .

Los monómeros con funcionalidad hidroxilo incluyen monómeros etilénicamente insaturados que contienen uno o más grupos hidroxilo. Algunos ejemplos no limitantes de monómeros de hidroxilo incluyen hidroxietil acrilato, hidroxibutil acrilato, hidroxipropil acrilato, hidroxietil metacrilato, hidroxibutil metacrilato e hidroxipropil metacrilato.

Algunos ejemplos no limitantes de monómeros de ácido incluyen monómeros etilénicamente insaturados que contienen uno o más restos ácido tales como grupos ácido carboxílico, grupos ácido fosforoso, grupos ácido sulfónico. Algunos ejemplos de monómeros de ácido incluyen monómeros de ácido carboxílico tales como ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, monometil itaconato, monometil fumarato, y monobutil fumarato; monómeros de ácido fosforoso tales como fosfoetil(met)acrilato; y monómeros de ácido sulfúrico tales como vinil sulfonato sódico, y acrilamido propano sulfonato.

En algunas realizaciones, los copolímeros acrílicos puede ser cualquiera de los elegidos entre uno o más copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi que tienen una T_g de aproximadamente 40°C a aproximadamente 90°C. El uno o más copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi pueden comprender el producto de copolimerización de aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en peso, basado en los monómeros totales que se van a copolimerizar, de uno o más monómeros insaturados con funcionalidad epoxi, por ejemplo glicidil(met)acrilato, y uno o más comonómeros de vinilo o acrílicos, preferiblemente un comonómero que formaría por sí mismo un homopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de aproximadamente 25°C a aproximadamente 175°C. Si la cantidad usada del monómero insaturado con funcionalidad epoxi es menor que aproximadamente 10% en peso, basado en el peso total de monómeros copolimerizados, no contribuye de forma medible a una mejora de la resistencia a disolventes y la resistencia mecánica. Por otro lado, si la cantidad supera aproximadamente 40% en peso en la misma base, no se obtiene una mejora adicional en la resistencia a la corrosión.

En algunas realizaciones, los copolímeros acrílicos son uno o más copolímeros acrílicos con funcionalidad ácido. El uno o más copolímeros acrílicos con funcionalidad ácido carboxílico pueden incluir cualquier copolímero que tenga un peso molecular promedio ponderal de entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 30.000, y un peso equivalente de ácido carboxílico de aproximadamente 300 a aproximadamente 1000, preferiblemente al menos aproximadamente 500, el producto de copolimerización de 2,5 a 25% en peso, basado en el peso total de monómeros copolimerizados, de uno o más ácidos carboxílicos α,β etilénicamente insaturados, y uno o más comonómeros de vinilo o acrílicos, preferiblemente un comonómero que formaría por sí mismo un homopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de 25°C a 175°C. Algunos ejemplos no limitantes de copolímeros acrílicos con funcionalidad ácido carboxílico pueden incluir resinas acrílicas comercializadas por BASF Corporation de Wyandotte, Michigan, USA, con las marcas comerciales JONCRYL 819 y JONCRYL 821.

En algunas realizaciones, los copolímeros acrílicos son uno o más copolímeros acrílicos con funcionalidad ácido fosforoso. Los copolímeros acrílicos con funcionalidad ácido fosforoso pueden comprender el producto de copolimerización de 0,5 a 10% en peso, preferiblemente, de 1 a 5% en peso, basado en el peso total de monómeros copolimerizados, de uno o más monómeros de ácido fosforoso, y de uno o más comonómeros de vinilo o acrílicos, preferiblemente, un comonómero que formaría por sí mismo un homopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de 25°C a 175°C. El copolímero acrílico con funcionalidad ácido fosforoso puede comprender, además, el producto de copolimerización de hasta 10% en peso, preferiblemente, de 1 a 5% en peso, basado en el peso total de monómeros copolimerizados, de uno o más ácidos carboxílicos α,β -etilénicamente insaturados. El copolímero acrílico puede comprender mezclas de uno o más copolímeros acrílicos con funcionalidad ácido fosforoso y uno o más copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi.

En algunas realizaciones, los monómeros insaturados con funcionalidad epoxi adecuados para preparar las resinas acrílicas pueden incluir, por ejemplo, uno o más glicidil ésteres de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico, maleico o itacónico, y alil glicidil éteres. Preferiblemente, el monómero con funcionalidad epoxi se elige entre monómeros de glicidil(met)acrilato de la fórmula $H_2C=C(R^8)C(O)OR^9$, en donde R^8 es H o un grupo alquilo inferior y R^9 es un glicidilo terminal, un resto alquileo ramificado o no ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, es decir, el anillo de glicidilo se encuentra en el extremo distal con respecto a la insaturación. Son compuestos ilustrativos dentro de la definición de la fórmula glicidil acrilato, glicidil(met)acrilato, y 1,2-epoxibutilacrilato, preferiblemente, glicidil(met)acrilato de fórmula, en donde R^8 es metilo y R^9 es un grupo glicidil metileno. Los monómeros de glicidil(met)acrilato pueden comprender una mezcla de monómeros. El glicidil(met)acrilato puede obtenerse comercialmente en Dow Chemical Company (Midland, Michigan) o puede prepararse en condiciones de reacción conocidas por los expertos en la materia.

Los monómeros de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado adecuados pueden incluir, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acriloxipropiónico, ácido crotónico, ácido fumárico, monoalquil ésteres de ácido fumárico, ácido maleico, monoalquil ésteres de ácido maleico, ácido itacónico, monoalquil ésteres de ácido itacónico y mezclas de los mismos.

Los monómeros de ácido fosforoso adecuados para preparar el copolímero acrílico con funcionalidad ácido fosforoso puede ser cualquier monómero α,β -etilénicamente insaturado que tenga un grupo ácido fosforoso y puede estar en forma de ácido o como la sal del grupo ácido fosforoso. En algunas realizaciones, tales monómeros de ácido fosforoso pueden incluir ésteres de fosfato de mono(met)acrilato de polietilenglicol o ésteres de fosfato de

mono(met)acrilato de polipropilenglicol. En algunas realizaciones, los monómeros de ácido fosforoso pueden incluir fosfoalquil(met)acrilatos tales como fosfoetil(met)acrilato, fosfopropil(met)acrilato, y fosfobutil(met)acrilato, fosfoalquil crotonatos, fosfoalquil maleatos, fosfoalquil fumaratos, fosfodialquil(met)acrilatos, fosfodialquil crotonatos, vinil fosfatos, y (met)alil fosfato. Se prefieren los fosfoalquil metacrilatos. Otros monómeros de ácido fosforoso adecuados pueden incluir monómeros con funcionalidad dihidrogenofosfato tales como alil fosfato, mono-o difosfato de bis(hidroxi-metil)fumarato o itaconato; monómeros con funcionalidad fosfonato, incluyendo, por ejemplo, ácido vinil fosfónico, ácido alil fosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico, α -fosfonoestireno, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanofosfónico; monómeros de (hidroxi)fosfinilalquil(met)acrilato 1,2-etilénicamente insaturado; y monómeros oligoméricos de ácido fosforoso, tales como difosfomonoalquil(met)acrilatos, es decir (met)acrilolioxialquilo difosfato, trifosfomonoalquil (met)acrilatos, metafosfomonoalquil(met)acrilatos y polifosfomonoalquil(met)acrilatos.

En algunas realizaciones, el copolímero acrílico con funcionalidad ácido fosforoso puede prepararse preparando en primer lugar un polímero precursor que contiene un primer grupo epoxi co-reactivo colgante que puede hacerse reaccionar con un compuesto que contiene un segundo grupo co-reactivo y un grupo ácido fosforoso. Por ejemplo, puede prepararse un polímero precursor usando glicidil(met)acrilato. Los segundos grupos co-reactivos adecuados sobre el compuesto que incluyen un segundo grupo co-reactivo y un grupo ácido fosforoso son amina, hidroxilo y ácido fosfórico anhídrido. Un polímero precursor con funcionalidad epoxi puede hacerse reaccionar con ácido polifosfórico, o glifosato, para generar un copolímero acrílico con funcionalidad ácido fosforoso con grupos ácido fosforoso internos colgantes.

Los comonómeros adecuados pueden incluir uno o más monómeros acrílicos, de vinilo o alilo, no iónicos, elegidos entre alquil(met)acrilatos, cicloalquil(met)acrilatos, alquil aril(met)acrilatos, vinil ésteres, alquil vinil éteres, (met)acrilonitrilos, (met)acrilamidas, dialquil ésteres de ácidos dibásicos insaturados, y mezclas de los mismos. Los ejemplos adecuados de un comonómero acrílico pueden ser, por ejemplo, un (ciclo)alquil C₁ a C₂₀ éster de ácido (met)acrílico, tal como metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, isobutil(met)acrilato, y t-butil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, estearil(met)acrilato, dicitropentadienil(met)acrilato, dicitropentanimetacrilato, norbornil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato, ésteres de alquilo superior de ácido (met)acrílico, tales como eicosil(met)acrilato, cetil(met)acrilato, tridecil(met)acrilato, y mezclas de los mismos; bencil(met)acrilato y fenil(met)acrilato. Los comonómeros de vinilo adecuados pueden incluir, por ejemplo, estireno, α -metil estireno, α -etilestireno, vinil tolueno, divinil benceno, vinil ésteres, por ejemplo vinil acetatos, vinil éteres, alil éteres, alcoholes alílicos, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el comonómero comprende uno o más (ciclo)alquil C₁ a C₈ éster de ácido (met)acrílico, tales como metil metacrilato, 2-etilhexil metacrilato e isobutil acrilato.

Las mezclas adecuadas de copolímeros acrílicos pueden comprender uno o más copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi mezclados con uno o más copolímeros acrílicos elegidos entre copolímeros acrílicos con funcionalidad ácido, tales como copolímeros acrílicos con funcionalidad ácido carboxílico y/o ácido fosforoso, copolímeros con funcionalidad hidroxilo y copolímeros acrílicos con funcionalidad epoxi.

En algunas realizaciones, los polímeros acrílicos preparados de acuerdo con los procesos descritos en la presente memoria pueden tener un peso equivalente de epoxi (EEW) de aproximadamente 250 a aproximadamente 750. En algunas otras realizaciones, el EEW puede estar en el intervalo de aproximadamente 270 a aproximadamente 620. Para los fines de la presente descripción, el peso equivalente de epoxi puede determinarse por valoración con una disolución de ácido perclórico en ácido acético glacial de acuerdo con el método ASTM D-1652-04 "Método de Ensayo Normalizado para el Contenido de Epoxi de Resinas Epoxi ", ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA.

Los polímeros acrílicos descritos en la presente memoria pueden incluirse en composiciones de revestimiento en polvo. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento en polvo pueden comprender de aproximadamente 5 a aproximadamente 35% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo, de uno o más reticulantes. El reticulante se añade en una estequiometría de aproximadamente 0,75:1 a aproximadamente 1,25:1 de ácido a epoxi, preferiblemente de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,05:1. Puede incluirse cualquier reticulante que reaccione con los grupos epoxi. Los reticulantes de ejemplo para polímeros acrílicos con funcionalidad epoxi incluyen ácidos dicarboxílicos orgánicos y sus anhídridos, tales como ácido sebácico, ácido dodecanodioico, y aductos preparados a partir de la esterificación de ácidos o anhídridos dicarboxílicos orgánicos con poliésteres. Los reticulantes añaden flexibilidad al revestimiento y pueden pontenciar la resistencia al astillado. En algunas realizaciones, los reticulantes para composiciones acrílicas de revestimiento en polvo de copolímero con funcionalidad ácido pueden comprender un reticulante poliepoxi, tal como triglicidil isocianurato (TGIC), resinas epoxi de bisfenol A, o epoxi fenol novolak.

El promotor de la adhesión puede comprender, adicionalmente, una resina epoxi o compuesto de isocianato o prepolímero promotor de la adhesión que tiene una T_g de aproximadamente 40°C o mayor. Los ejemplos incluyen resinas epoxi, resinas epoxi-fenólicas novolak; dímeros y trímeros de diisocianato de isofozona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HMDI) o diisocianato de tolueno, isocianatos bloqueados, tales como IPDI bloqueado con caprolactama, y prepolímeros de diisocianatos terminados en isocianato o sus dímeros o trímeros con un poliol o glicol. Los promotores de la adhesión preferidos son resinas epoxi bisfenol, más preferiblemente resinas epoxi

bisfenol A o bisfenol F. La presencia de un promotor de la adhesión epoxi puede mejorar la resistencia a la corrosión CASS (pulverización de sal acelerada con cobre) frente al mismo polvo sin el promotor de la adhesión. En una realización, las cantidades adecuadas de promotor de la adhesión pueden variar hasta aproximadamente 10% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo, en otra realización de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 3% en peso, o, más preferiblemente, hasta aproximadamente 1% en peso. Las cantidades mayores que aproximadamente 3% en peso pueden contribuir a problemas en la resistencia a la intemperie.

La composición de revestimiento en polvo puede incorporar cantidades minoritarias de otros componentes conocidos en la técnica que incluyen, por ejemplo, en una realización, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 phr, en otra realización preferiblemente hasta 5 phr y, aún en otra realización de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 phr, de uno o más estabilizadores de luz ultravioleta o absorbedores de luz para ayudar en la resistencia a la intemperie. Los estabilizadores de luz adecuados incluyen, por ejemplo, aminas con impedimentos, tales como polímero de dimetil succinato con 4-hidroxi tetrametil piperidina etanol, fenoles con impedimentos o combinaciones que comprenden al menos uno de los estabilizadores de luz anteriores.

Pueden usarse silanos hidrolizables (por ejemplo, alcoxisilanos) en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3% en peso, preferiblemente, de aproximadamente 0,3% en peso o menos, basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo para acoplar la partícula submicrométrica hidrófoba en la matriz del revestimiento. Algunos ejemplos no limitantes de silanos adecuados incluyen glicidil alcoxi silanos y amino alcoxi silanos, tales como glicidil trimetoxi silano.

Pueden incluirse pequeñas cantidades, por ejemplo hasta aproximadamente 0,10% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo, preferiblemente, hasta 0,05% en peso y más preferiblemente de 0,01% en peso a 0,10% en peso, de pigmentos orgánicos, tales como ftalo-cianinas, para controlar el amarilleamiento. La composición de revestimiento en polvo puede comprender, adicionalmente, cualquiera de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 1,0% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo, de abrillantadores ópticos y/o agentes igualadores; de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 phr, basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo, de uno o más agentes de aplanado, tales como copolímeros de alquil(met)acrilato, hasta aproximadamente 6 phr y preferiblemente de aproximadamente 0,01 phr a aproximadamente 6 phr de una o más ceras; y de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 1,0% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo, de aditivos post-combinación, tales como aditivos de flujo seco como sílice o alúmina pirógena.

Los sistemas de resina de revestimiento en polvo descritos en la presente memoria pueden mezclarse con uno o más agentes de reticulación y pueden someterse a procesamiento adicional para formar una composición de revestimiento en polvo. El proceso puede comprender, además, combinación en seco, molienda y extrusión de la composición acrílica de revestimiento en polvo resultante que contiene partícula submicrométrica hidrófoba. Las composiciones de revestimiento en polvo que incluyen las resinas acrílicas de acuerdo con los procesos descritos en la presente memoria pueden producirse de acuerdo con métodos convencionales. Los componentes pueden combinarse y, después, mezclarse íntimamente, tal como, por ejemplo, por formación de composición en estado fundido de modo que no ocurra un curado significativo. Un compuesto fundido puede extruirse y después enfriarse rápidamente, seguido de molienda y, si fuera necesario, clasificación de las partículas según su tamaño. Alternativamente, las composiciones de revestimiento en polvo pueden producirse uniando las partículas de copolímero acrílico con las partículas submicrométricas hidrófobas para formar partículas aglomeradas.

Las composiciones de revestimiento en polvo pueden aplicarse por medios convencionales. Para revestimiento electrostático, el tamaño promedio de las partículas puede variar de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 200 μm , preferiblemente aproximadamente 25 μm o mayor, o, aproximadamente 75 μm o menor.

Una vez aplicados, los revestimientos se curan térmicamente, por ejemplo, a temperaturas de aproximadamente 90°C a aproximadamente 250°C durante un periodo de 30 segundos a 90 minutos. El calor para el curado térmico puede proceder de una fuente de convección, infrarrojos (IR) o IR cercano.

En algunas realizaciones, los revestimientos se aplican a sustratos metálicos. Los sustratos adecuados incluyen aluminio, aleaciones forjadas, hierro, acero, aleación de magnesio, artículos electrónicos, y latón, tales como herrajes de cerradura y puerta. Los ejemplos de sustratos de aluminio incluyen aleaciones de aluminio y silicio, aleaciones de aluminio y litio, aleaciones con base de aluminio magnesio, aluminio zinc, aluminio manganeso, aluminio cobre tales como aluminio bronce y similares. Las aleaciones pueden ser sencillas, binarias o tener más de dos metales.

Preferiblemente, los sustratos se pretratan. Los sustratos de aluminio y aleación forjada pueden pretratarse con, por ejemplo, una monocapa auto-ensamblada sin cromo de material orgánico de fósforo, titanatos de zirconio, o titanato de zirconio modificado con acrílico. Los sustratos de acero y hierro pueden pretratarse con agentes de pasivado, tales como fosfato de zinc o fosfato de hierro.

Se proporcionan a continuación algunos ejemplos no limitantes de los polímeros acrílicos y composiciones de

revestimiento descritas en la presente memoria.

Ejemplos

Ejemplo 1

Un proceso de ejemplo para preparar el polímero acrílico que contiene sílice pirógena es el siguiente. Se cargaron 789,3 gramos de tolueno y 15,0 gramos de AEROSIL R972 a un reactor de vidrio de fondo redondo de 5 litros, de 4 bocas, equipado con un agitador mecánico, un condensador, una entrada de nitrógeno y un burbujeador, una sonda de medición de la temperatura y un tubo de alimentación de monómero/iniciador. El matraz se calentó a reflujo (a aproximadamente 111°C) con una atmósfera de nitrógeno. Se preparó una mezcla de monómero añadiendo 315 gramos de butil metacrilato, 433 gramos de glicidil metacrilato, 204,5 gramos de isobornil metacrilato, 525 gramos de metil metacrilato, 60 gramos de estireno y 159,4 gramos de tolueno en un recipiente de 5 litros. Se preparó una disolución de mezclando 112,9 gramos del iniciador TRIGONOX® 21S (terc-butil peroxi-2-etilhexanoato, comercializado por Akzo Nobel Polymer Chemicals LLC, Chicago, Illinois, USA) y 153,3 gramos de tolueno. La mezcla de monómero y la mezcla de iniciador se combinaron en un recipiente. El flujo de nitrógeno se desconectó hacia el reactor. El monómero y la mezcla de iniciador se alimentaron al reactor durante 4 horas. Cuando la alimentación de monómero e iniciador se hubo completado, la tubería de alimentación se aclaró con 34,7 gramos de tolueno. La mezcla de reacción se mantuvo a aproximadamente 113°C durante 30 minutos. Se añadió una mezcla de 8,25 gramos de TRIGONOX® 21S en 93,8 gramos de tolueno al matraz durante 60 minutos. Cuando se hubo completado la adición de la disolución de TRIGONOX® 21S la tubería se aclaró con 7,5 gramos de tolueno. La reacción se mantuvo a aproximadamente 113°C durante 30 minutos más y después se enfrió a temperatura ambiente. La resina se transfirió después a un reactor de separación donde se calentó al vacío de 155°C a 165°C y se mantuvo de 155°C a 165°C durante una hora. Durante este periodo el disolvente se retiró por destilación de la resina, dando como resultado una resina con un contenido de más de 99 por ciento de sólidos.

Ejemplo 2

Las formulaciones de ensayo de ejemplo son como se muestran en la Tabla 1:

TABLA 1						
	Componente (en PHR)	Muestra 1	Muestra 2	Muestra Comparativa A	Muestra Comparativa B	Muestra Comparativa C
1	Resina experimental n.º1 (GMA acrílico) con 1,0% Aerosil R972	84.000				
2	Resina experimental n.º2 (GMA acrílico) con 0,4% Aerosil R972		84.000			
3	Resina experimental n.º3 (GMA acrílico) sin Aerosil R972			84.000	84.000	84.000
4	Ácido sebáico	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000
5	Modificador del flujo de copolímero de acrilato	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
6	Benzoína	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
7	Polímero de dimetil succinato con 4-hidroxi tetrametil piperidina etanol	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
8	Triazina	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
9	Octadecil 3,5-di(terc)-butil-4-hidroxihidrocinnato	0,350	0,350	0,350	0,350	0,350
10	Organofosfito	0,350	0,350	0,350	0,350	0,350
11	Bis Benzoxazol	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
12	Dioxazina violeta	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003
13	AEROSIL R972 - post-combinado				0,40%	1,00%
14	Óxido de aluminio pirógeno - Flujo en Seco	0,20%	0,20%	0,20%	0,20%	

Las muestras anteriores se prepararon mezclando los componentes 1 a 12 en una bolsa y combinándolos en seco. La mezcla después se mezcló en una mezcladora durante 30 segundos a 2.000 rpm. La mezcla resultante se extruyó a 200°F (aproximadamente 93 grados Celsius) a 400 rpm. El material extruido se molió a alta velocidad en una trituradora Brinkman y se tamizó a través de una malla del 100. La composición de revestimiento en polvo formulada resultante se pulverizó electrostáticamente. La diferencia entre la Resina Experimental n.º 1 y la Resina Experimental n.º 2 es la cantidad de AEROSIL R972 presente durante la reacción. Los ejemplos que contienen los componentes 13 y 14 tenían las cantidades de estos componentes calculadas en base al peso de material obtenido después de la extrusión. Los componentes 13 y 14 se combinaron en seco en una bolsa con el material después de la extrusión y después se procesaron como los otros ejemplos.

Ejemplo 3

Se muestran a continuación muestras de composiciones acrílicas de revestimiento en polvo preparadas de acuerdo con el método inventivo (en el proceso), comparadas con composiciones acrílicas de revestimiento en polvo donde la sílice se añade post-combinada (como aditivo a la combinación en bolsa). Esto es, las resinas acrílicas de glicidil metacrilato (GMA) se fabricaron añadiendo sílice pirógena durante la polimerización de la resina de polímero en comparación con las composiciones donde la sílice pirógena se añadió a la combinación en bolsa de las resinas acrílicas GMA.

Muestra N.º	Tipo de Resina	Método de Adición	Dureza de Lápiz (Rayado) ASTM D3363	Intensidad Turbidez	Exploración Ondas Más Suavidad - L	Exploración Ondas Más Suavidad - S	Exploración Ondas Más Suavidad - R
Control	GMA de Control (sin sílice)	N/A	F	3	7,1	12,1	7,4
1	GMA + 0,4% Sílice R-972	En el Proceso	F	4	7,4	13,8	7,5
2	GMA + 1,0% Sílice R-972	En el Proceso	H	4	7,3	12,9	7,5
3	GMA + 0,4% Sílice R-972	Como Aditivo a la Combinación en Bolsa	H	7	12,0	22,4	6,4
4	GMA + 1,0% Sílice R-972	Como Aditivo a la Combinación en Bolsa	H	7	12,2	22,3	6,4

Para la Dureza de Lápiz, una clasificación "H" constituye un aumento en la resistencia a la deformación mecánica comparado con una clasificación de "F".

Intervalo de Intensidad de Turbidez Relativa: 0-10, siendo 0 que no hay turbidez, siendo 3 una turbidez muy ligera, siendo 4 una libera turbidez y siendo 7 una turbidez de moderada a severa.

Intervalos de Suavidad por Exploración de Ondas BYK:

L (ondulación a largo plazo, piel de naranja) 0-99,9, siendo 0 que no hay piel de naranja

S (ondulación a corto plazo o microtextura) 0-99,9, siendo 0 que no tiene microtextura

R (clasificación global) 0-10,5, siendo 10,5 lo más suave

Como se muestra, los tipos de resina preparados de acuerdo con el proceso inventivo mostraron turbidez y suavidad en comparación con tipos de resina similares preparados con la adición de sílice añadida post-combinación.

Todas las frases que comprenden paréntesis denotan cualquiera o ambos de la materia entre paréntesis incluida, y

su ausencia. Por ejemplo, la frase "(co)polímero" incluye, en la alternativa, polímero, copolímero y mezclas de los mismos.

A menos que se indique de otra manera, todos los procesos se refieren a y todos los ejemplos se realizaron en condiciones convencionales de temperatura y presión (STP).

- 5 Todos los intervalos citados en la presente memoria son inclusivos y combinables. Por ejemplo, si un ingrediente puede estar presente en cantidades de aproximadamente 0,05% en peso o mayor a aproximadamente 1,0% en peso, y en cantidades hasta aproximadamente 0,5% en peso, entonces ese ingrediente puede estar presente en cantidades de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,0% en peso, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0% en peso o de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5% en peso.
- 10 Como se usa en la presente memoria, la expresión "tamaño promedio de partícula" significará, a menos que se indique de otra manera, el diámetro de la partícula o la dimensión más larga de una partícula en una distribución de partículas según se determina por dispersión de luz láser usando un instrumento Malvern Mastersizer(TM) 2000 (Malvern Instruments Inc., Southboro, Mass.) por procedimientos recomendados por el fabricante.
- 15 Como se usa en la presente memoria, a menos que se indique de otra manera, la expresión "temperatura de transición vítrea" o "T_g" de cualquier resina o (co)polímero se mide usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) (velocidad de calentamiento de 20°C por minuto), tomándose la T_g en el punto medio de la inflexión. La T_g puede calcularse, alternativamente, como se describe por Fox en Bull. Amer. Physics. Soc., 1, 3, página 123 (1956).
- 20 Como se usa en la presente memoria, el término "híbrido" de cualquier (co)polímero o resina se referirá a aductos, copolímeros de injerto o de bloques y combinaciones compatibles o compatibilizadas de tales (co)polímeros o resinas, tales como híbridos de epoxi poliéster.
- Como se usa en la presente memoria, la expresión "mezcla íntima dispersada" se refiere a un método mediante el cual el polímero o resina se prepara en presencia de partículas submicrométricas hidrófobas. Las partículas submicrométricas hidrófobas están presentes en el reactor antes de añadir el(los) monómero(s), iniciadores y aditivos al reactor.
- 25 Como se usa en la presente memoria, a menos que se indique de otra manera, la expresión "peso molecular " se refiere al peso molecular promedio en número de un polímero según se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno.
- Como se usa en la presente memoria, el término "oligoorganosiloxano" incluye cualquier número de 2 a 20 unidades siloxano y el prefijo "poliorganosiloxano" incluye más de 20 unidades siloxano.
- 30 Como se usa en la presente memoria, el término "phr" significa la cantidad, en peso, de un ingrediente por cien partes, en peso, del sistema de resina. El sistema de resina incluye resina o polímero y agente de reticulación o curado.
- Como se usa en la presente memoria, el término "polímero" incluye copolímeros aleatorios, de bloques, segmentados y de injerto, y cualquier mezcla o combinación de los mismos.
- 35 Como se usa en la presente memoria, los términos "resina" y "polímero" son intercambiables.
- Como se usa en la presente memoria, la expresión "sistema de resina" se refiere al total de la resina epoxi, resina reforzada y cualquier reticulante, agente de curado o endurecedor (pero no catalizador) que se convierta en una parte integral de la estructura reticulada.
- En la presente memoria, a menos que se indique de otra manera, todos los porcentajes son en peso.
- 40 Todos los documentos citados en la Descripción Detallada, en su parte pertinente, se incorporan en la presente memoria por referencia en una extensión no inconsistente con la presente descripción. La cita de cualquier documento en la presente memoria no debe considerarse como una admisión de que es técnica anterior con respecto a la presente invención.
- 45 Será obvio para los expertos en la materia que puede hacerse cualquier cambio a los detalles de las realizaciones descritas anteriormente sin alejarse de los principios subyacentes de la invención. El alcance de la presente invención, por lo tanto, debería determinarse únicamente por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un sistema de resina acrílica de revestimiento en polvo que comprende polimerizar en disolución al menos un monómero acrílico en un disolvente no acuoso en presencia de una partícula submicrométrica hidrófoba y un iniciador, en donde el al menos un monómero acrílico se elige entre monómeros con funcionalidad epoxi, monómeros con funcionalidad ácido o combinaciones de los mismos, y en donde la polimerización ocurre en condiciones exentas de agua.
2. El proceso de la reivindicación 1 en donde el al menos un monómero tiene funcionalidad epoxi y se elige entre glicidil metacrilato o glicidil acrilato.
3. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en donde el al menos un monómero se incluye en una cantidad de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 40% en peso, basada en los monómeros totales que se va a copolimerizar.
4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el uno o más sistemas de resina de polímero acrílico tiene funcionalidad epoxi y tiene un EEW de aproximadamente 250 a aproximadamente 750.
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde el disolvente no acuoso se selecciona entre el grupo que consiste en tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de propilo, metil amil cetona, acetato de isoamilo, metil etil cetona, metil isobutil cetona y mezclas de los mismos.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde cada una de la una o más partículas submicrométricas hidrófobas comprende un óxido inorgánico y uno o más compuestos de organosilicio.
7. El proceso de la reivindicación 6 en donde la partícula de óxido inorgánico se selecciona entre el grupo que consiste en sílice, sílice pirógena, óxidos metálicos, silicatos, compuestos de óxido orgánico-inorgánico y mezclas de los mismos.
8. El proceso de la reivindicación 7 en donde la una o más partículas submicrométricas hidrófobas es sílice pirógena tratada formada a partir de la condensación del producto de reacción de sílice pirógena tratada con dimetildihalosilano.
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde la una o más partículas submicrométricas hidrófobas están presentes en el sistema de resina de revestimiento en polvo en el intervalo de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 2,0% en peso, basado en el peso total del sistema de resina de revestimiento en polvo.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en donde el uno o más iniciadores es un iniciador térmico o por radicales seleccionado del grupo que consiste en terc-butil peroxi-2-etilhexanoato, terc-amil peroxi-2-etilhexanoato, terc-butil peroxidietilacetato, terc-butil peroxiisobutirato, peróxido de benzoilo, t-butil hidroperóxido, terc-butil perbenzoato, peróxido de cumeno, dimetilazobis-isobutirato, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetil-pentanitrilo), 2,2'-azobis-(2-metilpropanonitrilo), t-butil peroxi pivalato y mezclas de los mismos.
11. Un proceso para preparar una composición de revestimiento en polvo que comprende mezclar el sistema de resina de revestimiento en polvo preparado de acuerdo con el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 con uno o más agentes de reticulación.
12. El proceso de la reivindicación 11 que comprende, además, combinación en seco, molienda y extrusión de la composición de revestimiento en polvo acrílica resultante que contiene partículas submicrométricas hidrófobas.
13. Un revestimiento sobre un sustrato metálico que comprende la composición de revestimiento en polvo preparada de acuerdo con el proceso de las reivindicaciones 11 o 12.
14. El revestimiento de la reivindicación 13, en donde el sustrato comprende aluminio o una aleación forjada.