

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 050**

51 Int. Cl.:

C09D 5/03 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

C09D 177/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2016** **E 16158308 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018** **EP 3064555**

54 Título: **Composición de recubrimiento en polvo termoestable**

30 Prioridad:

03.03.2015 IT MI20150313

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

09.05.2019

73 Titular/es:

**PULVERIT S.P.A. (100.0%)
Via Carlo Reale 15/4
20157 Milano, IT**

72 Inventor/es:

BELLUCCO, FRANCESCO

74 Agente/Representante:

GARCÍA GONZÁLEZ, Sergio

Observaciones:

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

ES 2 712 050 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de recubrimiento en polvo termoestable

5 La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento en polvo termoestable.

De modo más específico, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento (o pintura) en polvo termoestable que tiene una excelente versatilidad y curabilidad o que puede polimerizarse a baja temperatura y que forma, después de la polimerización, una película de recubrimiento que tiene excelentes características estéticas (como brillo y claridad), con excelentes propiedades físicas (por ejemplo, resistencia al impacto, resistencia al astillamiento, resistencia al rayado y adhesividad óptima), resistencia del color al amarillamiento, resistencia a la intemperie, resistencia a la luz UV y excelente resistencia química (resistencia a ácidos y solventes, por ejemplo).

15 La presente invención también se refiere a un procedimiento de recubrimiento con dicha composición de recubrimiento o pintura y a un artículo recubierto con dicha composición de recubrimiento o pintura.

De modo más específico, la presente invención cae dentro del campo de las composiciones de recubrimiento en polvo termoestable.

20 Es importante recordar que, para el recubrimiento de artículos tridimensionales, sobre todo cuando están destinados a aplicaciones (por ejemplo, en el campo automotriz) para los cuales existen requisitos extremadamente estrictos en términos de calidad del producto final, se han desarrollado pinturas que satisfacen estos requisitos particularmente estrictos. Sin embargo, estas son pinturas basadas casi exclusivamente en solventes, ya que las composiciones de recubrimiento en polvos termoestables de acuerdo con el estado de la técnica, generalmente polvos a base de resinas de poliéster saturadas y/o a base de resinas epoxi, no tienen propiedades físico-químicas comparables a las pinturas basadas en solventes, por ejemplo, principalmente con respecto a la resistencia a la intemperie (resistencia a la lluvia ácida) y la resistencia a los solventes.

30 Además, dado que son composiciones de recubrimiento termoestables, requieren temperaturas del orden de 160 °C-200 °C y tiempos que varía de 10 a 15 minutos aproximadamente para obtener una completa reticulación/polimerización.

35 Sin embargo, recientemente, las regulaciones nacionales e internacionales relacionadas con la protección, la salud y la seguridad en el trabajo, la protección del medio ambiente, la prevención de incendios y explosiones, han impuesto restricciones crecientes en el uso de solventes orgánicos en composiciones de recubrimiento, como, por ejemplo, composiciones de recubrimiento o protección. En particular, las restricciones relacionadas con la contaminación han reducido la extensión del uso de recubrimientos a base de solventes y requieren el desarrollo de nuevos tipos de productos de recubrimiento o pinturas que no contaminen o, en cualquier caso, reduzcan al mínimo la contaminación del aire. Al mismo tiempo, es necesario, sin embargo, que la resina que forma la base (el aglutinante) de la pintura se formule de manera que se obtenga una película de recubrimiento que tenga una buena resistencia a las condiciones climáticas, a la abrasión y a los solventes.

45 A lo largo de los años, esta tendencia ha conducido a la aparición de soluciones alternativas tales como composiciones de recubrimiento de base acuosa en las que el solvente orgánico tradicional ha sido sustituido por agua y/o ha conducido a la búsqueda de composiciones de recubrimiento en forma de polvo que satisfagan los estrictos requisitos cualitativos que requieren principalmente las aplicaciones en artículos tridimensionales metálicos o no metálicos, principalmente utilizados en el exterior.

50 Las composiciones reticulables por UV, basadas principalmente en poliésteres insaturados, se conocen y se usan dentro del campo de las composiciones de recubrimiento en forma de polvo. Estas, sin embargo, son composiciones de recubrimiento que se usan sustancialmente y se pueden usar en bases de madera y solo en productos que no tienen una estructura tridimensional compleja. El poliéster insaturado, de hecho, se reticula aumentando el peso molecular a través de un mecanismo de radicales, en el que la formación del radical libre se produce debido a la acción de la radiación UV que golpea la pieza recubierta.

60 Por lo tanto, es evidente, por ejemplo, que en las áreas de la pieza no afectadas por la radiación UV, la polimerización no puede producirse y, en consecuencia, el producto obtenido no cumple los requisitos cualitativos necesarios, principalmente si el producto es tridimensional y no plano.

Un objetivo de la invención es, por lo tanto, encontrar una composición de recubrimiento termoestable en forma de polvo que supere los inconvenientes de las composiciones de recubrimiento en polvo termoestable de la técnica conocida.

65 De modo más específico, el objetivo de la presente invención es encontrar una composición de recubrimiento

termoestable en forma de polvo que tenga una excelente versatilidad, curabilidad a bajas temperaturas y que forme, después de la polimerización, una película de recubrimiento con excelentes características estéticas (como brillo y claridad), con excelentes propiedades físicas (por ejemplo, resistencia al impacto, resistencia al astillamiento, resistencia al rayado y adhesividad óptima), resistencia del color al amarillamiento, resistencia a la intemperie, resistencia a la luz UV y excelente resistencia química (por ejemplo, resistencia a ácidos y solventes).

La Solicitud de Patente US 2011/0269908 A1 divulga una composición de recubrimiento en polvo curable por calor de 1 componente.

La Solicitud de Patente WO 2010/108962 A1 divulga una composición de resina de poliéster insaturado, mientras que el documento CN 103570930 A divulga la preparación de poliéster insaturado.

Estos objetivos y otros se consiguen mediante el objeto de la presente invención.

El objeto de la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento termoestable en forma de polvo, que comprende:

- un polímero insaturado seleccionado de poliésteres o poliamidas o mezclas de los mismos, dicho polímero tiene una Tg que varía de 50 a 70 °C, una viscosidad que varía de 2 a 9 Pa.s (2.000 a 9.000 centipoise) a 200 °C, preferentemente de 2,5 a 4,5 (2.500 a 4.500), una temperatura de fusión que varía de 60 a 80 °C, con grupos funcionales polares con un índice de acidez de 5 a 60 mg KOH/g, preferentemente de 20 a 50 mg KOH/g, y con un índice de hidroxilo que varía de 0 a 20 mg KOH/g, preferentemente de 2 a 10 mg KOH/g;
- un catalizador/iniciador que es un peróxido orgánico seleccionado de di-alquil peroxicarbonatos, terc-alquil peroxiésteres, di-terc-alquil peroxiquetales, di-terc-alquil peroxiéteres, que tiene una temperatura de reducción a la mitad después de 10 horas de 49 °C a 140 °C;
- un absorbente de radicales libres que se selecciona de hidroquinona, 1,4-dihidroxibenceno y/o sus derivados, o compuestos que pertenecen a la familia HALS que tienen un punto de fusión que varía de 50 a 90 °C.

Un objeto adicional de la presente invención se refiere al procedimiento de recubrimiento de un sustrato con dicha composición de recubrimiento y el artículo recubierto con dicha composición de recubrimiento.

El polímero insaturado es preferentemente una poliamida insaturada obtenida por la policondensación de ácidos dicarboxílicos insaturados y diaminas alifáticas monosustituidas o diaminas cicloalifáticas monosustituidas.

La poliamida preferente insaturada tiene un índice de hidroxilo < 5 mg KOH/g, un índice de acidez que varía de 20 a 50 mg KOH/g, una viscosidad que varía de 2,5 a 4,5 Pa.s (2.500 a 4.500 centipoise) a 200 °C, una Tg que varía de 52 a 60 °C, una temperatura de fusión que varía de 60 a 70 °C; más preferentemente, la poliamida insaturada tiene un índice de hidroxilo < 5 mg KOH/g, un índice de acidez que varía de 35 a 50 mg KOH/g, una viscosidad que varía de 2,5 a 3,7 Pa.s (2.500 a 3.700 centipoise) a 200 °C, una Tg de 54 a 58 °C, una temperatura de fusión de 60 a 67 °C, con varias insaturaciones (expresadas como peso molecular por doble enlace) de 150 a 2000, preferentemente de 400 a 1800.

Los grupos funcionales polares son grupos -OH, -COOH y -CON(R₁)(R₂), presentes en una cantidad tal que garantiza que el polímero insaturado "moje" los materiales de carga y los pigmentos, cuando están presentes.

El peróxido orgánico de la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención se selecciona preferentemente de peróxido de benzoílo, terc-butil peroxiacetato, terc-butil peroxibenzoato y peróxido de dicumilo. Entre los compuestos indicados como catalizadores, se prefieren los compuestos que tienen una vida útil más larga, a fin de permitir un almacenamiento del producto final durante tiempos superiores a 6 meses con temperaturas no superiores a 30 °C.

El absorbente de radicales libres preferente de la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención es terc-butil hidroquinona (TBHQ).

También se puede usar una cantidad adicional de benzoína que también actúa como absorbente de radicales libres.

La composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente:

- el polímero insaturado en una cantidad que varía de 50 a 98% en peso con respecto al peso total de la composición;
- el catalizador en una cantidad que varía de 0,01 a 1% en peso con respecto al peso total de la composición;
- el absorbente de radicales libres en una cantidad que varía de 0,01 a 1% en peso con respecto al peso total

de la composición;

- el pigmento y/o el material de carga en una cantidad que varía de 0 a 48% en peso con respecto al peso total de la composición.

5 Además de los componentes enumerados anteriormente, la composición de recubrimiento en polvo termoestable también puede comprender pigmentos y materiales de carga.

Los pigmentos usados en la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención se seleccionan de:

10

- Pigmentos orgánicos tales como PY14 (CAS 5468-75-7), PO36 (CAS 12236-62-3), PO73 (CAS 8462-59-7), PY194 (82199-12-0), PY83 (CAS 5567-15-7), PO34 (CAS 239-898-6), PY154 (CAS 68134-22-5), PO13 (CAS 3520-72-7), PY139 (CAS 36888-99-0), PV19 (CAS 1047-16-1), PR48:3 (CAS 15782-05-5), PV23 (CAS 6358-30-1), PR57:1 (CAS 5281-04-09), PR122 (CAS 980-26-7), PR188 (CAS 61847-48-1), PR146 (CAS 5280-68-2), PR254 (CAS 84632-65-5), PR170 (CAS 2786-76-7), PG7 (CAS 1328-53-6), PB15:1 (CAS 147-14-8), PB15:3 (CAS 147-14-8); y/o
- Pigmentos inorgánicos tales como: Dióxido de Titanio (CAS 13463-67-7), PY42 (CAS 20344-49-4), PY53 (CAS 8007-18-9), py42 (CAS 51274-00-1), PB24 (CAS 68186-90-3), PY184 (CAS 14059-33-7), PR101 (CAS 1309-37-1), PV15 (12769-96-9), PG17 (CAS 14302-13-7), PB29 (CAS 101357-30-6), PB7 (CAS 1333-86-4), PB11 (CAS 1317-61-9).

15

20

Los materiales de carga utilizados en la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención se seleccionan entre: Sulfato de Bario Natural (CAS 7727-43-7), Sulfato de Bario Precipitado (CAS 7727-43-7), Carbonato de Calcio (CAS 471-34. -1), Talco (CAS 14807-96-6), Hidróxido de Aluminio (CAS 21645-51-2), Nefelina (CAS 37244-96-5) y/o mezclas de los mismos.

25

La composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención puede comprender además componentes adicionales en una cantidad que puede ser a lo sumo igual al 2% en peso con respecto al peso total de la composición y dichos componentes adicionales son:

30

- benzoína o PhCH(OH)C(O)Ph en una cantidad que varía de 0,30 a 0,70% en peso con respecto al peso total de la composición;
- cera de polietileno en una cantidad que varía de 0,10 a 0,30% en peso con respecto al peso total de la composición;
- poliacrilato en una cantidad que varía de 0,10 a 1% en peso con respecto al peso total de la composición.

35

La composición de recubrimiento preferente de acuerdo con la presente invención consiste en:

40

- una poliamida insaturada que tiene un índice OH < 5 mg KOH/g, un índice de acidez de 20-50 mg KOH/g, una viscosidad que varía de 2,5 a 4,5 Pa.s (2.500 a 4.500 cP) a 200 °C, una Tg que varía de 52 °C a 60 °C y una temperatura de fusión que varía de 60 °C a 70 °C en una cantidad que varía de 50 a 98% en peso con respecto al peso total de la composición;
- peróxido de dicumilo en una cantidad que varía de 0,8 a 1,0% en peso con respecto al peso total de la composición;
- terc-butyl-hidroquinona en una cantidad que varía de 0,05 a 0,10% en peso con respecto al peso total de la composición;
- pigmento y/o el material de carga en una cantidad que varía de 0 a 48% en peso con respecto al peso total de la composición;
- benzoína o PhCH(OH)C(O)Ph en una cantidad que varía de 0,40 a 0,70% en peso con respecto al peso total de la composición;
- cera de polietileno en una cantidad que varía de 0,20 a 0,30% en peso con respecto al peso total de la composición;
- poliacrilato en una cantidad que varía de 0,40 a 1,00% en peso con respecto al peso total de la composición.

55

La cantidad de pigmento y/o el material de carga varía dentro de un intervalo particularmente amplio que depende principalmente del color de la composición de recubrimiento. En el caso de una composición de recubrimiento blanca, por ejemplo, el pigmento está presente en una cantidad igual a aproximadamente el 25% en peso con respecto al peso total de la composición, mientras que, en el caso de una composición de recubrimiento negra, el pigmento está presente en una cantidad igual a aproximadamente el 1% en peso y el material de carga en una cantidad igual a aproximadamente el 24% en peso, dichos porcentajes se indican con respecto al peso total de la composición de recubrimiento.

60

Un objeto de la presente invención también se refiere al procedimiento para recubrir un sustrato que comprende el depósito y la adhesión de una composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la

65

presente invención, sobre el sustrato a recubrir y la polimerización de la composición de recubrimiento depositada a una temperatura que varía de 100 a 120 °C, preferentemente de 100 a 110 °C, durante un tiempo que varía de 5 a 10 minutos, preferentemente de 7 a 10 minutos.

5 La composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención es particularmente ventajosa ya que, gracias a su formulación particular, permite que las ventajas de la polimerización UV se combinen con las ventajas inherentes de las pinturas en polvo termoestables que se aplican en un horno de aire caliente tradicional.

10 El peróxido orgánico, presente como catalizador en la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, de hecho, se descompone térmicamente y genera un radical libre que desencadena la reacción de polimerización.

15 El polímero insaturado, preferentemente la poliamida insaturada de la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, se reticula/polimeriza, aumentando el peso molecular, con un mecanismo de radicales, en el que la formación del radical libre se inicia debido a la descomposición térmica del peróxido, y no, por el contrario, debido al efecto de la radiación UV, como en el caso descrito anteriormente referente a las composiciones de recubrimiento en polvo curado por UV.

20 Dado que la polimerización es una polimerización por radicales, esta se produce en consecuencia a una velocidad mucho mayor con respecto a la cinética de adición o condensación. Además, la temperatura a la que debe llevarse el artículo, sobre la que se ha aplicado la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, es mucho menor. De hecho, es suficiente llevar el artículo a una temperatura de 100-120 °C frente a los 180 °C-200 °C necesarios en el caso de una composición de recubrimiento termoestable tradicional de
25 acuerdo con el estado de la técnica.

De hecho, es suficiente fundir el polvo que cubre el artículo para dar movilidad al polímero, mientras que se produce la reacción de polimerización real, como ya se mencionó, posteriormente y a través de un mecanismo de radicales iniciado por el peróxido por descomposición térmica.

30 La composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención es por lo tanto particularmente ventajosa, ya que reacciona a una temperatura mucho más baja (100-110 °C) con respecto a la requerida para una pintura en polvo termoestable clásica (de 160 a 200 °C) y la reticulación se completa en tiempos mucho más cortos (unos pocos segundos) con respecto a los 10-15 minutos de una pintura en polvo
35 termoestable tradicional.

La composición de recubrimiento en polvo termoestable también es particularmente ventajosa ya que, gracias a su formulación particular, la reticulación/polimerización, se puede obtener en cualquier parte de la superficie recubierta con dicha composición, ya que no es necesario que la parte a golpear por la radiación UV tenga que
40 iniciar el procedimiento de radicales.

Por lo tanto, es posible recubrir artículos tridimensionales, incluso artículos extremadamente complejos, y no solo artículos planos.

45 Los peróxidos utilizados como iniciadores/catalizadores son peróxidos orgánicos y son estables hasta una temperatura de 100-110 °C. La estabilidad del peróxido se refiere a su tendencia a descomponerse en dos radicales R*. Cuanto mayor sea la estabilidad del peróxido, menor será la tendencia de que se descomponga. Este parámetro se mide como la temperatura a la cual, después de 10 horas, la concentración de peróxido se reduce a la mitad.

50 La presencia de absorbentes de radicales libres, es decir, preferentemente compuestos de la familia de hidroquinonas, permite prolongar la vida del peróxido: de hecho, conservan la composición de recubrimiento en las fases de calentamiento del procedimiento de producción y, durante la fase de aplicación, permiten que la composición alcance, durante el procedimiento de fusión en el artículo recubierto, un valor de viscosidad óptimo
55 antes de que se inicie la fase de polimerización. Para alcanzar un buen flujo durante el procedimiento de fusión, la viscosidad de la masa fundida debe alcanzar valores dentro del intervalo de 2 a 3.5 Pa.s (2.000-3.500 cP) a 200 °C durante un tiempo que varía de 3 y 5 minutos. Estos valores de viscosidad son óptimos para obtener el flujo necesario y también para evitar problemas de goteo de los bordes.

60 La composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención también tiene la gran ventaja de poder aplicarse y reticularse utilizando las mismas plantas adoptadas para el procesamiento de recubrimientos en polvo termoestables clásicos: la forma física final de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (por ejemplo, la composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la presente
65 invención tiene una curva granulométrica del tipo < 30 µm (micrómetros): 40%, < 73 µm (micrómetros): 90%; < 100 µm (micrómetros): 100%) y el procedimiento de aplicación es, de hecho, el mismo y, por lo tanto, el producto

siempre se puede reticular en un horno de aire caliente de circulación forzada, pero con tiempos más cortos y temperaturas más bajas, como se explicó anteriormente.

5 En la descripción y los ejemplos de la presente patente, la viscosidad se mide de acuerdo con el procedimiento ASTM D 4287.

En particular, la película de recubrimiento polimerizada de acuerdo con la presente invención tiene las siguientes características físicas:

- 10
- resistencia al impacto directo e indirecto (ISO 6272) superior a 25 Kg*cm;
 - embutido profundo de Erichsen (ISO 1520) \geq 5 mm;
 - adherencia sobre metal y MDF (ISO 2409) igual a GT0;
 - dureza Wolf-Wilborg (ASTM D 3363) igual a H-4H;
 - resistencia al astillamiento por impacto de piedra (ISO 20567) $<$ 2,5.

15

Con respecto a la resistencia a los agentes químicos, la película de recubrimiento polimerizada de acuerdo con la presente invención tiene las siguientes características:

- 20
- resistencia MEK (ASTM D4752) igual a 150 recubrimientos dobles sin reblandecimiento de la película polimerizada;
 - resistencia a la pulverización de sal (ISO 9227): después de 500 horas de exposición, la penetración del rocío en la incisión cruzada es $<$ 1 mm;
 - humidistato (ISO 6227) después de 500 horas, ausencia de formación de burbujas, es decir, película inalterada.

25

Con respecto a la resistencia a los agentes atmosféricos, la película de recubrimiento polimerizada de acuerdo con la presente invención tiene características iguales o superiores a las de un producto de clase 2, es decir:

- 30
- retención de brillo superior al 50% después de una exposición de 2,000 horas a una lámpara de xenón (EN ISO 11341).

Procedimiento para preparar la composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la presente invención

35 En primer lugar, se describe el procedimiento de producción para obtener la composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención, para aplicarse posteriormente al artículo a recubrir.

40 La composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la presente invención se puede preparar por medio de un equipo que comprende, por ejemplo, un mezclador o turbo-mezclador, una extrusora, una o más calandras y una máquina astilladora y un molino.

45 La totalidad o parte de los componentes de la composición se mezclan en seco (30 minutos a 50-150 rpm o turbomezclado durante 5 minutos a 1.000 rpm). La fase de mezcla se lleva a cabo a una temperatura que varía de 15 °C y 30 °C, con la condición de que se obtenga una mezcla sustancialmente homogénea.

Las condiciones a usar en el mezclador o turbo-mezclador, además del tiempo y el número de revoluciones por minuto, se pueden determinar adecuadamente sobre la base del conocimiento de una persona experta en el campo.

50 La composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención se procesa a continuación en extrusoras equipadas con control de temperatura (enfriamiento) para prevenir la descomposición del peróxido. Los recursos adecuados también se utilizan para el mismo propósito en el procedimiento de enfriamiento del producto extruido en la salida de la cabeza de la extrusora.

55 Para producir la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, es posible adoptar dos procedimientos alternativos. El primer procedimiento comprende:

- 60
- a) mezcla en seco de la totalidad o parte de los componentes de la composición de recubrimiento (30 minutos a 50-150 rpm o turbomezclado durante 5 minutos a 1.000 rpm);
 - b) extrusión a una temperatura controlada (inferior o igual a 100 °C para tiempos de residencia de menos de 1 minuto);
 - c) enfriamiento rápido (llevando el material a la salida de la primera calandra a una temperatura inferior a 70 °C);
 - d) trituración a una temperatura controlada (inferior a 30 °C para evitar problemas de empaque considerando la baja Tg del polímero).
- 65

Como alternativa, se pueden llevar a cabo las siguientes etapas:

- 5 a) mezcla en seco de la totalidad de los componentes de la composición de recubrimiento, excluyendo el catalizador, (30 minutos a 50-150 rpm o turbomezclado durante 5 minutos a 1.000 rpm);
- b) extrusión a una temperatura controlada y adición del catalizador por dosificación en la cabeza de la extrusora (inferior o igual a 100 °C para tiempos de residencia de menos de 1 minuto);
- c) enfriamiento rápido (llevando el material a la salida de la primera calandra a una temperatura inferior a 70 °C);
- 10 d) trituración a una temperatura controlada (inferior a 30 °C para evitar problemas de empaque considerando la baja Tg del polímero).

La segunda alternativa del procedimiento de producción es particularmente ventajosa ya que permite minimizar los tiempos de exposición del catalizador (es decir, el peróxido) a altas temperaturas (solo el tiempo de residencia en la extrusora), preservando así el catalizador de la descomposición y aumentando su eficacia durante la fase de reticulación inicial.

Por lo tanto, también es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de una composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención, que comprende los siguientes pasos:

- a) mezcla en seco de la totalidad o parte de los componentes de la composición de recubrimiento;
- b) extrusión a una temperatura inferior o igual a 100 °C para tiempos de residencia de menos de 1 minuto, opcionalmente con dosificación en la cabeza de la extrusora de los componentes de la composición no mezclados en la etapa a);
- 25 c) enfriamiento rápido, llevando el material proveniente de la etapa c) a la salida de una primera calandra hasta una temperatura inferior a 70 °C;
- d) trituración a una temperatura inferior a 30 °C.

En el procedimiento anterior, la etapa a) se lleva a cabo preferentemente en un mezclador durante 30 minutos a 50-150 rpm o en un turbo-mezclador durante 5 minutos a 1.000 rpm.

Procedimiento de recubrimiento y procedimiento de polimerización

Un objeto adicional de la presente invención es el procedimiento de recubrimiento con dicha composición de recubrimiento en polvo termoestable y el artículo recubierto con dicha composición de recubrimiento.

Este procedimiento permite que se forme una película de recubrimiento con la composición de recubrimiento en polvo termoestable.

40 En particular, la composición de recubrimiento en polvo termoestable se adhiere a la superficie del artículo a recubrir, es decir, el artículo sobre el que se formará la película de recubrimiento. El artículo a recubrir puede estar en cualquier forma o en cualquier material que resista temperaturas que varía de 100 °C a 120 °C durante algunos minutos (hasta 10 minutos).

45 La adhesión de la composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención al artículo a recubrir puede efectuarse mediante recubrimiento o recubrimiento electrostático o mediante recubrimiento con el sistema de lecho fluido.

50 Además, el recubrimiento con la composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención puede ser el único recubrimiento aplicado al artículo a recubrir o puede ser un recubrimiento inferior, superior o intermedio.

55 En este caso, la composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención también se puede aplicar, de hecho, como una capa de recubrimiento inferior y posteriormente se termina con un solvente líquido o pintura al agua para obtener un resultado cualitativamente excelente en un nivel de acabado de la superficie (distensión y brillo).

60 Una vez que la composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención se haya adherido al artículo a recubrir, se lleva a una temperatura que varía de 100 y 120 °C, preferentemente entre 100 y 110 °C, durante un tiempo que varía de 5 a 10 minutos, preferentemente desde 7 a 10 minutos. El catalizador de peróxido se descompone, activando la polimerización de radicales del polímero y la formación de la película de recubrimiento, caracterizada por una excelente adhesividad, brillo y resistencia a los agentes atmosféricos.

Por lo tanto, es un objeto adicional de la presente invención un procedimiento de recubrimiento de un sustrato

que comprende el depósito y la adhesión de una composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención, sobre el sustrato a recubrir y la polimerización de la composición de recubrimiento depositado a una temperatura que varía de 100 a 120 °C, preferentemente de 100 a 110 °C, durante un tiempo que varía de 5 a 10 minutos, preferentemente de 7 a 10 minutos.

5 La composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención se aplica uniformemente sobre el sustrato (que por lo tanto puede ser una capa de pintura o el artículo a recubrir) y a continuación se calienta para que la reacción de polimerización (o reticulación o curado) puede producirse.

10 El peróxido orgánico, presente como catalizador en la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, se descompone térmicamente y genera un radical libre que desencadena la reacción de polimerización. El polímero insaturado, preferentemente la poliamida insaturada de la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, se reticula/polimeriza, aumentando el peso molecular, a través de un mecanismo de radicales.

15 La polimerización es, por lo tanto, una polimerización por radicales, activada térmicamente, que por lo tanto se produce a una tasa mucho más alta y a una temperatura mucho más baja con respecto a las condiciones necesarias en el caso de una composición de recubrimiento termoestable tradicional de acuerdo con el estado de la técnica.

20 Como se indicó anteriormente, de hecho, es suficiente tener temperaturas que varía de 100 a 120 °C, durante un tiempo que varía de 5 a 10 minutos, para formar una película de recubrimiento caracterizada por una excelente adhesividad, brillo y resistencia a los agentes atmosféricos.

25 Otro objeto de la presente invención es un artículo recubierto con la composición de recubrimiento en polvo termoestable que puede obtenerse con el procedimiento de recubrimiento descrito anteriormente.

Otro objeto de la presente invención es una película de recubrimiento que puede obtenerse mediante polimerización por radicales iniciada por descomposición térmica de una composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con la presente invención.

Ejemplos

35 A continuación, se proporcionan algunos ejemplos de composiciones de recubrimiento de acuerdo con la presente invención y algunos ejemplos comparativos con fines ilustrativos de la presente invención.

Ejemplo 1

40 680,5 partes de una poliamida insaturada (CAS: 63428-84-2), con un índice OH < 5 mg KOH/g, un índice de acidez de 20-26 mg KOH/g, una viscosidad igual a 3,2 Pa.s (3.200 cP) a 200 °C, una Tg igual a 53 °C y una temperatura de fusión igual a 63 °C, se mezclaron en seco durante 30 minutos a 50-150 rpm con 40 partes de una mezcla maestra de polímeros acrílicos líquidos (CAS: 26760-85-0; específicamente 2-etilhexil prop-2-enoato - butil prop-2-enoato (1:1)) sobre una base de poliéster hidroxilado (CAS: 25135-73-3; específicamente dimetil benceno-1,3-dicarboxilato; ácido 2,3-dimetilterftálico; etilenglicol), 4 partes de polímero acrílico líquido (CAS: 26760-85-0; específicamente 2-etilhexil prop-2-enoato – butil prop-2-enoato (1:1)) soportado en sílice (CAS: 7631-86-9), 15 partes de cera de polietileno (CAS: 8002-74-2), 10 partes de peróxido de benzoilo (CAS: 94-36-0), 0,5 partes de hidroquinona (CAS: 123-31-9) y 250 partes de colorante rutilo de dióxido de titanio (CAS: 13463-67-7).

50 La mezcla obtenida de este modo se extruyó posteriormente a una temperatura controlada, es decir, a una temperatura tal que el material en la salida de la cabeza de la extrusora no supera los 105 °C, para tiempos de residencia de menos de un minuto; el material extruido se sometió a un enfriamiento rápido, llevando el material a la salida de la primera calandra a una temperatura igual a 67 °C. El material extruido refrigerado se trituró a continuación a una temperatura controlada inferior a 30 °C, mantenido como tal mediante la adición de nitrógeno líquido en las virutas a triturar.

De este modo, se obtuvo una composición de recubrimiento blanca en polvo termoestable.

Ejemplo 2

60 650 partes de una poliamida insaturada (CAS: 63428-84-2), con un índice OH < 5 mg KOH/g, un índice de acidez de 20-26 mg KOH/g, una viscosidad igual a 3,2 Pa.s (3.200 cP) a 200 °C, una Tg igual a 53 °C y una temperatura de fusión igual a 63 °C, se mezclaron en seco durante 30 minutos a 50-150 rpm con 40 partes de una mezcla maestra de polímeros acrílicos líquidos (CAS: 26760-85-0; específicamente 2-etilhexil prop-2-enoato - butil prop-2-enoato (1:1)) sobre una base de poliéster hidroxilado (CAS: 25135-73-3; específicamente dimetil benceno-1,3-

dicarboxilato; ácido 2,3-dimetilterftálico; etilenglicol), 4 partes de polímero acrílico líquido (CAS: 26760-85-0; específicamente 2-etilhexil prop-2-enoato - butil prop-2-enoato (1:1)) soportado en sílice (CAS: 7631-86 -9), 5 partes de cera de polietileno (CAS: 8002-74-2), 4 partes de benzoína (CAS 119-53-9), 8 partes de terc-butil peroxiacetato (CAS 540-88-5), 0.7 partes de terc-butil hidroquinona (CAS 1948-33-0), 421.7 partes de sulfato de bario (CAS 7727-43-7) y 10 partes de colorante negro de carbono (CAS 1333-86-4).

Siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se obtuvo así una composición de recubrimiento negra en polvo termoestable.

Ejemplo 3

650 partes de una poliamida insaturada (CAS: 63428-84-2), con un índice OH < 10 mg KOH/g, un índice de acidez de 42-48 mg KOH/g, una viscosidad igual a 4,2 Pa.s (4.200 cP) a 200 °C, una Tg igual a 57 °C y una temperatura de fusión igual a 65 °C, se mezclaron en seco durante 30 minutos a 50-150 rpm con 40 partes de una mezcla maestra de polímeros acrílicos líquidos (CAS: 26760-85-0; específicamente 2-etilhexil prop-2-enoato - butil prop-2-enoato (1:1)) sobre una base de poliéster hidroxilado (CAS: 25135-73-3; específicamente dimetil benceno-1,3- dicarboxilato; ácido 2,3-dimetilterftálico; etilenglicol), 4 partes de polímero acrílico líquido (CAS: 26760-85-0; específicamente 2-etilhexil prop-2-enoato - butil prop-2-enoato (1:1)) soportado en sílice (CAS: 7631-86-9), 5 partes de cera de polietileno (CAS: 8002-74-2), 4 partes de benzoína (CAS 119-53-9), 10 partes de peróxido de dicumilo (CAS 80- 43-3), 0.5 partes de hidroquinona terc-butilo (CAS 1948-33-0), 484.5 partes de sulfato de bario (CAS 7727-43-7), 50 partes de Nefelina (CAS 37244-96-5), 5 partes de dióxido de titanio (CAS 13463-67-7), 10 partes de óxido de hierro amarillo (CAS 20344-49-4), 2 partes de óxido de hierro rojo (CAS 1309) -37-1) y 2 partes de negro de carbono (CAS 1333-86-4).

Siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se obtuvo así una composición de recubrimiento RAL 8008 de color marrón en polvo termoestable.

Ejemplo 4

650 partes de una poliamida insaturada (CAS: 63428-84-2), con un índice OH < 5 mg KOH/g, un índice de acidez de 45-48 mg KOH/g, una viscosidad igual a 3,6 Pa.s (3.600 cP) a 200 °C, una Tg igual a 55 °C y una temperatura de fusión igual a 63 °C, se mezclaron en seco durante 30 minutos a 50-150 rpm con 40 partes de una mezcla maestra de polímeros acrílicos líquidos (CAS: 26760-85-0; específicamente 2-etilhexil prop-2-enoato - butil prop-2-enoato (1:1)) sobre una base de poliéster hidroxilado (CAS: 25135-73-3; específicamente dimetil benceno-1,3- dicarboxilato; ácido 2,3-dimetilterftálico; etilenglicol), 4 partes de polímero acrílico líquido (CAS: 26760-85-0; específicamente 2-etilhexil prop-2-enoato - butil prop-2-enoato (1:1)) soportado en sílice (CAS: 7631-86-9), 5 partes de cera de polietileno (CAS: 8002-74-2), 4 partes de benzoína (CAS 119-53-9), 10 partes de peróxido de dicumilo (CAS 80- 43-3), 0.5 partes de terc-butil hidroquinona (CAS 1948-33-0), 484.5 partes de sulfato de bario (CAS 7727-43-7), 50 partes de Nefelina (CAS 37244-96-5), 5 partes de dióxido de titanio (CAS 13463-67-7), 10 partes de óxido de hierro amarillo (CAS 20344-49-4), 2 partes de óxido de hierro rojo (CAS 1309- 37-1) y 2 partes de negro de carbono (CAS 1333-86-4).

Siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se obtuvo así una composición de recubrimiento RAL 8008 de color marrón en polvo termoestable.

Ejemplo 5

Un artículo que tiene una forma tridimensional, de modo más específico una caja para la producción de tableros de conmutación eléctricos, se recubrió con la composición de recubrimiento en polvo termoestable obtenido como se describe en los Ejemplos 1-4 anteriores, por medio de recubrimiento o recubrimiento electrostático.

El artículo recubierto con la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, se llevó a continuación a una temperatura de 110 °C, durante 7 minutos.

El artículo recubierto de esta manera con una película de recubrimiento polimerizada de acuerdo con la presente invención se caracteriza por las propiedades físico-químicas indicadas en las siguientes Tablas 1 y 2.

Las características físico-químicas de un artículo similar recubierto con una composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con el estado de la técnica se indican en la última fila de dichas tablas: de modo más específico, se utilizó una pintura de poliéster RAL 3000 de color rojo Clase 1 libre de TGIC (endurecida con β-hidroxi alquilamida). Dicha composición de recubrimiento en polvo se basa en una resina de poliéster saturada (RPS), reticulada por medio de un procedimiento de policondensación (por lo tanto, reversible) en presencia de 5% en peso de β-hidroxi alquilamida (CAS 6334-25-4). Dicho 5% en peso se calcula con respecto al peso de la resina de poliéster de unión.

La diferencia entre la composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con el estado de la técnica y la

composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la presente invención es fundamental en el polímero de unión (saturado en lugar de insaturado y solo de naturaleza de poliéster) y en el catalizador (β -hidroxi alquilamida en lugar de peróxido).

- 5 La diferencia en el sistema de unión obviamente también implica una diferencia en el mecanismo de crecimiento del peso molecular: la composición de recubrimiento de acuerdo con el estado de la técnica se reticula a través de una reacción de policondensación (reversible), mientras que la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención se reticula mediante polimerización de radicales (irreversible).

10 **Tabla 1**

	Resistencia al impacto directo e indirecto (ISO 6272) (Kg*cm)	Embutido profundo de Erichsen (ISO 1520)(mm)	Adherencia sobre metal y MDF (ISO 2409)	Dureza Wolf-Wilborg (ASTM D 3363)	Resistencia al astillamiento por impacto de piedra (ISO 20567)
15 Recubrimiento de película Ejemplo 1	35 Kg*cm	7 mm	GT0/GT0	2H	< 1,5
20 Recubrimiento de película Ejemplo 2	28 Kg*cm	7 mm	GT0/GT1	2H	< 2
25 Recubrimiento de película Ejemplo 3	42 Kg*cm	9 mm	GT0/GT1	3H	< 1,5
30 Recubrimiento de película Ejemplo 4	38 Kg*cm	8 mm	GT0/GT1	2H-3H	< 2
5020/0005 "estado de la técnica"	27 Kg*cm	6 mm	GT0/sin adherencia en MDF	HB-H	< 2,5

35 **Tabla 2**

	resistencia MEK (ASTM D4752)	Resistencia a la pulverización de sal (ISO 9227)	Humidistato (ISO 6227)	retención de brillo (EN ISO 11341)
40 Recubrimiento de película Ejemplo 1	170	< 1 mm	Sin burbujas después de 800 horas	61% después de 2000 horas
45 Recubrimiento de película Ejemplo 2	175	< 1 mm	Sin burbujas después de 800 horas	53% después de 2000 horas
50 Recubrimiento de película Ejemplo 3	182	< 0,5 mm	Sin burbujas después de 800 horas	55% después de 2000 horas
50 Recubrimiento de película Ejemplo 4	197	< 0,5 mm	Sin burbujas después de 875 horas	52% después de 2000 horas
55 5020/0005 "estado de la técnica"	35	< 1 mm	Sin burbujas después de 625 horas	53% después de 1000 horas

60 Es evidente que el artículo recubierto con las composiciones de recubrimiento en polvo de acuerdo con la presente invención tiene características generales mejoradas y, sobre todo, características de adhesividad y resistencia mucho mayores con respecto al artículo recubierto con una composición de polvo termoestable de acuerdo con el estado de la técnica.

Además, el recubrimiento de acuerdo con el estado de la técnica requería una temperatura de aproximadamente 170 °C para permitir que se produjera la polimerización de la película de recubrimiento.

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento en polvo termoestable, que comprende:
 - 5 - un polímero insaturado seleccionado de poliésteres o poliamidas o mezclas de los mismos, teniendo dicho polímero una Tg que varía de 50 a 70 °C, una viscosidad que varía de 2 a 9 Pa.s (2.000 a 9.000 centipoise) a 200 °C, una temperatura de fusión que varía de 60 a 80 °C, con grupos funcionales polares con un índice de acidez que varía de 20 a 50 mg KOH/g, y con un índice de hidroxilo que varía de 0 a 20 mg KOH/g;
 - 10 - un catalizador/iniciador que es un peróxido orgánico seleccionado de di-alquil peroxicarbonatos, terc-alquil peroxiésteres, di-terc-alquil peroxiquetales, di-terc-alquil peroxiéteres, que tiene una temperatura de reducción a la mitad después de 10 horas que varía de 49 °C a 140 °C;
 - 15 - un absorbente de radicales libres que se selecciona de hidroquinona, 1,4-dihidroxibenceno y/o sus derivados, o compuestos que pertenecen a la familia HALS que tienen un punto de fusión que varía de 50 a 90 °C.
2. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero insaturado es una poliamida insaturada obtenida mediante la policondensación de ácidos dicarboxílicos insaturados y diaminas alifáticas monosustituidas o diaminas cicloalifáticas monosustituidas.
- 20 3. La composición de recubrimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el peróxido orgánico se selecciona de peróxido de benzoílo, terc-butil peroxiacetato, terc-butil peroxibenzoato y peróxido de dicumilo.
- 25 4. La composición de recubrimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que el absorbente de radicales libres es terc-butil hidroquinona (TBHQ).
5. La composición de recubrimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
 - 30 - el polímero insaturado en una cantidad que varía de 50 a 98% en peso con respecto al peso total de la composición;
 - el catalizador en una cantidad que varía de 0,01 a 1% en peso con respecto al peso total de la composición;
 - 35 - el absorbente de radicales libres en una cantidad que varía de 0,01 a 1% en peso con respecto al peso total de la composición;
 - el pigmento y/o material de carga en una cantidad que varía de 0 a 48% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 40 6. La composición de recubrimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que los componentes adicionales están presentes en una cantidad que a lo sumo puede ser igual a 2% en peso con respecto al peso total de la composición, siendo dichos componentes adicionales:
 - 45 - benzoína o PhCH(OH)C(O)Ph en una cantidad que varía de 0,30 a 0,70% en peso con respecto al peso total de la composición;
 - cera de polietileno en una cantidad que varía de 0,10 a 0,30% en peso con respecto al peso total de la composición;
 - poliacrilato en una cantidad que varía de 0,10 a 1% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 50 7. La composición de recubrimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición consiste en:
 - 55 - una poliamida insaturada que tiene un índice de OH < 5 mg KOH/g, un índice de acidez de 20-50 mg KOH/g, una viscosidad que varía de 2,5 a 4,5 Pa.s (2.500 a 4.500 cP) a 200 °C, una Tg que varía de 52 °C a 60 °C y una temperatura de fusión que varía de 60 °C a 70 °C en una cantidad que varía de 50 a 98% en peso con respecto al peso total de la composición;
 - 60 - peróxido de dicumilo en una cantidad que varía de 0,8 a 1,0% en peso con respecto al peso total de la composición;
 - terc-butil-hidroquinona en una cantidad que varía de 0,05 a 0,10% en peso con respecto al peso total de la composición;
 - pigmento y/o material de carga en una cantidad que varía de 0 a 48% en peso con respecto al peso total de la composición;
 - 65 - benzoína o PhCH(OH)C(O)Ph en una cantidad que varía de 0,40 a 0,70% en peso con respecto al peso total de la composición;

- cera de polietileno en una cantidad que varía de 0,20 a 0,30% en peso con respecto al peso total de la composición;
- poliacrilato en una cantidad que varía de 0,40 a 1,00% en peso con respecto al peso total de la composición.

5

8. La composición de recubrimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en la que la poliamida insaturada tiene un índice de hidroxilo < 5 mg KOH/g, un índice de acidez que varía de 35 a 50 mg KOH/g, una viscosidad que varía de 2,5 a 3,7 Pa.s (2.500 a 3.700 centipoise) a 200 °C, una Tg que varía de 54 y 58 °C, una temperatura de fusión que varía de 60 y 67 °C, con varias insaturaciones expresadas como peso molecular por doble enlace que varía de 150 a 2000.

10

9. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la poliamida insaturada tiene varias insaturaciones expresadas como peso molecular por doble enlace que varía de 400 a 1800.

15

10. Un procedimiento de producción de una composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla en seco de la totalidad o parte de los componentes de la composición de recubrimiento;
- b) extrusión a una temperatura inferior o igual a 100 °C para tiempos de residencia de menos de 1 minuto, opcionalmente con dosificación en la cabeza de la extrusora de los componentes de la composición no mezclados en la etapa a);
- c) enfriamiento rápido, llevando el material proveniente de la etapa c) a la salida de una primera calandra hasta una temperatura inferior a 70 °C;
- d) trituración a una temperatura inferior a 30 °C.

20

11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la etapa a) se lleva a cabo en un mezclador durante 30 minutos a 50-150 rpm o en un turbo-mezclador durante 5 minutos a 1.000 rpm.

25

12. Un procedimiento de recubrimiento de un sustrato que comprende el depósito y la adhesión de una composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, sobre el sustrato a recubrir, y la polimerización de la composición de recubrimiento depositada a una temperatura que varía de 100 a 120 °C, durante un tiempo que varía de 5 a 10 minutos.

30

13. El procedimiento de recubrimiento de un sustrato de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende el depósito y la adhesión de dicho polvo termoestable sobre el sustrato a recubrir y la polimerización de la composición de recubrimiento depositada a una temperatura que varía de 100 a 110 °C, durante un tiempo que varía de 7 a 10 minutos.

35

14. Un artículo recubierto con la composición de recubrimiento en polvo termoestable que puede obtenerse con el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 o 13.

40

15. Una película de recubrimiento que se puede obtener por polimerización de radicales iniciada por descomposición térmica de una composición de recubrimiento en polvo termoestable de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 9.

45

50

55

60