



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 286 203**

51 Int. Cl.:
C09D 133/06 (2006.01)
C09D 133/12 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
C08J 3/21 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02251766 .8**
86 Fecha de presentación : **13.03.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1245647**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.10.2002**

54 Título: **Método de producción de un material de recubrimiento en polvo.**

30 Prioridad: **13.03.2001 JP 2001-69685**
25.04.2001 JP 2001-126989

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

73 Titular/es:
MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, Inc.
5-2, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es: **Koike, Nobuyuki y**
Kuwahara, Shojiro

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 286 203 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

Método de producción de un material de recubrimiento en polvo.

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de producción de un material de recubrimiento en polvo que comprende una resina acrílica curable.

Descripción de la técnica relacionada

Los materiales de recubrimiento en polvo no generan sustancias orgánicas volátiles durante el recocido, no provocan problemas medioambientales tales como contaminación del aire y se han usado, por lo tanto, en un amplio campo de aplicaciones para sustituir materiales de recubrimiento en solución.

Como tales materiales de recubrimiento en polvo, se conocen un material de recubrimiento en polvo acrílico que contiene, por ejemplo, una resina acrílica curable que tiene un grupo glicidilo y un agente de curado representado por un ácido dibásico alifático.

El material de recubrimiento en polvo generalmente se prepara mezclando en seco una resina curable, un agente de curado, aditivos para el material de recubrimiento y pigmento, moliéndolos y dispersándolos usando una amasadora de fusión, seguido de pulverización y clasificación. En el amasado por calentamiento y fusión la resina curable y el agente de curado de acuerdo con este método, sin embargo, es necesario suprimir la reacción de reticulación entre la resina curable y el agente de curado. Por lo tanto, se impone una limitación de manera que hay que efectuar el amasado a una temperatura menor que el punto de fusión del agente de curado, haciendo difícil dispersar homogéneamente la resina y el agente de curado. Adicionalmente, la película formada usando el material de recubrimiento en polvo producido de esta manera tiene problemas respecto a apariencia y, en particular, carece de suavidad. Aparte, el pigmento se dispersa poco haciendo difícil obtener una película que presente una intensidad comparable con la de los materiales de recubrimiento en solución.

Para mejorar dichos problemas, se han propuesto métodos de mezcla de una resina curable y un agente de curado de una manera en húmedo, es decir en un disolvente (Publicaciones de Patente Japonesas no Examinadas (Kokai) N° 25531/1979, 53729/1998, 302567/1999, 103866/2000).

Incluso con estos métodos, sin embargo, la resina curable y el agente de curado no se dispersan necesariamente suficientemente homogéneamente, dejando aún muchos problemas tales como la necesidad de recipientes para disolver los materiales de recubrimiento de partida, dispositivos de mezcla para mezclar las soluciones de los mismos, y un gran aparato para retirar con vapor/recuperar grandes cantidades de disolvente.

El documento USP 6309572 describe un método para producir un material de recubrimiento en polvo en el que una resina acrílica curable se prepara en metanol y la solución de resina obtenida se mezcla en húmedo con un agente de curado. El metanol tiene un bajo punto de ebullición y se retira con vapor fácilmente. Sin embargo, cuando se usa metanol en el proceso para producir la resina acrílica y en el proceso para el material de recubrimiento en polvo, el metanol entra en contacto con un grupo glicidilo y/o un grupo metil glicidilo contenido en la resina acrílica durante un largo tiempo durante el que se calienta. En el resultado, el anillo del grupo glicidilo o el grupo metil glicidilo se abre mediante metanol, confiriéndose de esta manera, la propiedad anti-bloqueo del material de recubrimiento en polvo obtenido y la propiedad mecánica de la película.

El documento US 4009131 proporciona una composición particulada sólida que comprende un polímero sólido que es, por ejemplo, un interpolímero de un glicidil éster de ácido acrílico o metacrílico, un alquil éster de ácido acrílico o metacrílico y estireno. El polímero puede prepararse en solución de etanol seguido de secado por pulverización.

55 Sumario de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un material de recubrimiento en polvo acrílico, que es capaz de dispersar homogéneamente una resina curable y un agente de curado usando un medio sencillo y de formar una película que tiene una suavidad y brillo excelentes a bajo coste.

De acuerdo con la primera realización de la presente invención, se proporciona un método para producir un material de recubrimiento en polvo usando:

una resina acrílica curable (A) que tiene un peso molecular medio en número de 2.000 a 20.000 y una temperatura de transición vítrea de 30 a 90°C obtenida polimerizando un monómero de partida que contiene del 15 al 50% en moles de un compuesto insaturado que contiene al menos un grupo glicidilo y/o un grupo metil glicidilo, y del 20 al 50% en moles de metacrilato de metilo;

ES 2 286 203 T3

un agente de curado (B) capaz de reaccionar con el grupo glicidilo o el grupo metil glicidilo que constituye la resina acrílica curable (A); y

un disolvente alcohólico (C) que tiene un punto de ebullición a presión normal de 70 a 120°C;

comprendiendo dicho método una etapa de amasado para amasar continuamente la resina acrílica curable (A), el agente de curado (B) y el disolvente alcohólico (C) que al menos el agente de curado (B) se disuelve en el disolvente alcohólico (C) a una temperatura no mayor de 130°C, y una etapa de retirada con vapor para retirar con vapor continuamente el disolvente alcohólico (C) a presión reducida a una temperatura no mayor de 130°C.

De acuerdo con la segunda realización de la presente invención, se proporciona adicionalmente un método para producir un material de recubrimiento en polvo usando:

una resina acrílica curable (A) que tiene un peso molecular medio en número de 2.000 a 20.000 y una temperatura de transición vítrea de 30 a 90°C obtenida polimerizando un monómero de partida que contiene del 15 al 50% en moles de un compuesto insaturado que contiene al menos un grupo glicidilo y/o un grupo metil glicidilo, y del 20 al 50% en moles de metacrilato de metilo;

un agente de curado (B) capaz de reaccionar con el grupo glicidilo o el grupo metil glicidilo que constituye la resina acrílica curable (A); y

un disolvente alcohólico (D) que tiene un punto de ebullición a presión normal de 64 a 120°C;

en el que el disolvente alcohólico se usa en una cantidad de 10 a 200 partes en peso por 100 partes en peso del agente de curado (B);

(I) la resina acrílica curable (A) y el agente de curado (B) se suministran continuamente a una etapa de amasado mientras se suministra lateralmente el disolvente alcohólico (D) a dicha etapa de amasado para amasarlos continuamente juntos a 50 a 130°C o (II) la resina acrílica curable (A) se suministra continuamente a la etapa de amasado mientras que se suministra lateralmente a dicha etapa de amasado, una solución de agente de curado obtenida disolviendo el agente de curado (B) en el disolvente alcohólico (D) para amasarlos continuamente a de 50 a 130°C;

el disolvente alcohólico (D) se retira continuamente con vapor a presión reducida a de 50 a 130°C en una etapa de retirada con vapor; y

dicho amasado y dicha retirada con vapor del disolvente alcohólico (D) se ejecutan a velocidades tales que un tiempo de contacto medio entre la resina acrílica curable (A) y el disolvente alcohólico (D) no es mayor de 5 minutos.

La presente invención tiene una característica que la distingue en el uso de una resina acrílica curable (A) que es una resina curable que es sólida a temperatura normal y contiene, como unidad constituyente, un monómero insaturado que contiene un grupo glicidilo y/o un grupo metil glicidilo (la primera y la segunda realizaciones), y un disolvente alcohólico (C) que tiene un punto de ebullición a presión normal de 70 a 120°C (la primera realización) o un disolvente alcohólico (D) que tiene un punto de ebullición de 64 a 120°C (la segunda realización) como medio de dispersión para la mezcla en húmedo. Es decir, usando la resina acrílica curable (A), el agente de curado (B) y el disolvente alcohólico (C) o (D) en combinación, se permite dispersar homogéneamente y mezclar la resina (A) y el agente de curado (B), y obtener un material de recubrimiento en polvo acrílico capaz de formar una película que mantiene una suavidad y brillo excelentes. Esta combinación hace fácil realizar la mezcla continua para dispersar homogéneamente la resina (A) y el agente de curado (B) y la retirada con vapor del disolvente alcohólico usando una mezcladora en línea, una pequeña extrusora o una amasadora. En concreto, el material de recubrimiento en polvo acrílico puede producirse sin usar una gran amasadora o un gran aparato para retirar el disolvente, ofreciendo adicionalmente una gran ventaja en términos económicos. Además, como los aditivos para el material de recubrimiento, tales como pigmento y similares, pueden dispersarse homogéneamente, se obtiene un material de recubrimiento en polvo acrílico capaz de formar una película que tiene nitidez.

En la primera y la segunda realizaciones de la presente invención, el disolvente alcohólico (en particular, el disolvente alcohólico (C)), puede usarse también como disolvente para la polimerización en el momento de producir la resina acrílica curable (A). La solución alcohólica de la resina acrílica curable (A) que se obtiene puede usarse en una forma que puede introducirse a la mezcla en húmedo. Adicionalmente, el disolvente alcohólico puede suministrarse lateralmente en el momento del amasado del agente de curado (B) y la resina acrílica curable (A). O, una solución de agente de curado (solución alcohólica) obtenida disolviendo el agente de curado (B) en el disolvente alcohólico puede suministrarse lateralmente en el momento de amasar la resina acrílica curable (A).

La presente invención, el suministro lateral significa suministrar una sustancia que tiene que amasarse en el aparato de amasado a través de un puerto de inyección diferente (segundo puerto de inyección) localizado aguas abajo de un puerto de inyección (primer puerto de inyección) que está comunicado con una línea de suministro principal.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1 a 8 son diagramas que ilustran ejemplos preferidos del proceso de amasado/retirada con vapor empleado mediante el método de producción de la presente invención.

5

Descripción detallada de la invención*Disolventes alcohólicos*

10 El disolvente usado para la mezcla en húmedo en la presente invención es un disolvente alcohólico (C) que tiene un punto de ebullición a presión normal de 70 a 120°C (la primera realización) o un disolvente alcohólico (D) que tiene un punto de ebullición a presión normal de 64 a 120°C (la segunda realización). Como el disolvente alcohólico (C), puede ejemplificarse un alcohol que tienen de 2 a 4 átomos de carbono tal como etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol y terc-butanol. Como el disolvente alcohólico (D), puede ejemplificarse adicionalmente
15 metanol además de aquellos ejemplificados como el disolvente alcohólico (C). Estos disolventes pueden retirarse con vapor fácilmente reduciendo la presión, y se retiran con vapor fácilmente usando una extrusora o una amasadora que se describirá posteriormente.

Entre estos disolventes alcohólicos, la presente invención selecciona el que sea capaz de disolver al menos el agente de curado (B). El disolvente alcohólico puede usarse en una clase o en una mezcla de dos o más clases.

Se permite adicionalmente el uso de otros disolventes en pequeñas cantidades (por ejemplo no más de 50 partes en peso por 100 partes en peso de disolvente alcohólico) siempre y cuando no interfieran en la función de dispersar homogéneamente la resina acrílica curable (A) y el agente de curado (B) y siempre y cuando puedan retirarse con vapor.

En la presente invención (la primera y segunda realizaciones) los disolventes alcohólicos pueden suministrarse, mediante el primer puerto de inyección al aparato amasador junto con otros componentes. También, el disolvente alcohólico puede suministrarse lateralmente al aparato amasador.

30

Cuando el disolvente alcohólico se suministra lateralmente, la resina acrílica curable (A) y/o el agente de curado (B) pueden disolverse en el disolvente alcohólico para preparar una solución alcohólica, y el amasado puede realizarse mediante suministro lateral de la solución alcohólica preparada de esta manera. En concreto, puede inyectarse la solución alcohólica de la resina acrílica curable (A) y el agente de curado (B), o puede inyectarse la resina acrílica curable (A) y la solución alcohólica del agente de curado, en el aparato de amasado para realizar la mezcla en húmedo.

35

La solución alcohólica de la resina acrílica curable (A) puede prepararse disolviendo la resina acrílica curable (A) que se ha obtenido por adelantado en la solución alcohólica, o por polimerización usando el disolvente alcohólico como un disolvente de polimerización. Cuando se pone en contacto con la resina acrílica curable (A) en condiciones de calentamiento durante períodos de tiempo prolongados, sin embargo, el "metanol" usado en la segunda realización puede abrir el anillo del grupo glicidilo y el grupo metil glicidilo. Por lo tanto, cuando el disolvente alcohólico entra en contacto con la resina (A) durante un tiempo mayor de 5 minutos a más de 80°C (por ejemplo, se usa la solución alcohólica de la resina (A), o el disolvente alcohólico se usa como disolvente de polimerización) se desea evitar el uso de metanol. Debido a la misma razón, se desea también evitar el uso de metanol en el caso de que el contacto con la resina dure más de 3 minutos a no menos de 100°C.

45

Resina acrílica curable (A)

La resina acrílica curable (A) que es sólida a temperatura normal (20°C) y se usa como un componente de resina del material de recubrimiento en polvo en la primera y segunda realizaciones de la presente invención, se obtiene polimerizando un monómero de partida que contiene del 15 al 50% en moles, preferiblemente del 25 al 45% en moles de un compuesto insaturado que contiene el grupo glicidilo y/o el grupo metil glicidilo (en lo sucesivo en este documento denominado compuesto acrílico de glicidilo) y del 20 al 50% en moles, preferiblemente del 25 al 45% en moles de metacrilato de metilo, y tiene un peso molecular medio en número de 2.000 a 20.000, y una temperatura de transición vítrea de 30 a 90.

55

Con respecto al monómero de partida, cuando el compuesto acrílico de glicidilo se usa en una cantidad de menos del 15% en moles, la película de recubrimiento obtenida presenta una menor resistencia a corrosión y dureza. Cuando la cantidad que se usa supera el 50% en moles, por otro lado, la estabilidad durante el almacenamiento del material de recubrimiento en polvo disminuye, la suavidad de la película disminuye, y empeora la apariencia. Cuando se usa metacrilato de metilo en una cantidad menor del 20% en moles, la película obtenida presenta una resistencia a desgaste menor, y un menor grado de apariencia (menor transparencia y disminuye la sensación de espesor). Cuando la cantidad que se usa supera el 50% en moles, por otro lado, la película obtenida presenta una disminución de suavidad y una apariencia degradada.

65

Por consiguiente, la resina acrílica curable (A) contiene del 15 al 50% en moles y preferiblemente del 25 al 45% en moles de una unidad constituyente proveniente del compuesto acrílico de glicidilo y adicionalmente contiene del 20 al 50% en moles, y preferiblemente del 25 al 45% en moles de una unidad constituyente proveniente de metacrilato de

ES 2 286 203 T3

metilo. Según se necesite, adicionalmente, la resina acrílica curable (A) puede contener unidades constituyentes provenientes de otros compuestos insaturados. La resina acrílica curable (A) que contiene estas unidades constituyentes presenta efectos iguales a los descritos anteriormente.

5 La resina acrílica curable (A) se obtiene por ejemplo copolimerizando el compuesto insaturado que contiene el grupo glicidilo y/o el grupo metil glicidilo (compuesto acrílico de glicidilo), metacrilato de metilo y, según sea necesario, otros compuestos insaturados.

10 Aunque no se limita únicamente a esto, los ejemplos de otros compuestos insaturados usados, según sea necesario, para la copolimerización del compuesto acrílico de glicidilo y metacrilato de metilo incluyen acrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de i-butilo, acrilato de i-butilo, metacrilato de t-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo, acrilato de laurilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo modificado con caprolactona, acrilato de 2-hidroxietilo modificado con caprolactona, estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, acrilamida y metacrilamida.

15 No hay limitación particular sobre la cantidad a usar de los otros compuestos insaturados anteriores con tal que la cantidad de unidades constituyentes provenientes del compuesto acrílico de glicidilo y metacrilato de metilo estén dentro de los intervalos mencionados anteriormente. En general, sin embargo, la cantidad del otro compuesto insaturado está en un intervalo del 20 al 60% en moles por monómeros totales.

20 La copolimerización del compuesto acrílico de glicidilo y el metacrilato de metilo se realiza dispersando o disolviendo estos compuestos en el disolvente de polimerización junto con el iniciador de polimerización tal como azobisisobutylonitrilo y polimerizándolos en las condiciones de 50 a 150°C a presión normal a 20 MPa. Después de la polimerización, el disolvente de polimerización se retira para obtener una resina acrílica curable deseada (A) que es sólida a temperatura normal.

25 Como disolvente de polimerización, puede usarse un disolvente de hidrocarburo aromático tal como tolueno o xileno o el disolvente mencionado anteriormente para la mezcla en húmedo. En la presente invención, sin embargo, puede usarse preferiblemente un disolvente para la mezcla en húmedo (es decir, disolvente alcohólico (C) que tiene un punto de ebullición a presión normal de 70 a 120°C) excepto metanol. El disolvente para la mezcla en húmedo es poco compatible con la resina que se obtiene y tiene un bajo punto de ebullición, y puede retirarse fácilmente. Comparado con un disolvente hidrocarburo aromático tal como tolueno, adicionalmente el disolvente para la mezcla en húmedo disuelve fácilmente el agente de curado (B). No debe usarse metanol como disolvente de polimerización ya que es reactivo con el compuesto acrílico de glicidilo y puede provocar reacciones secundarias durante la reacción de polimerización.

30 El disolvente de polimerización se usa normalmente en una cantidad tal que la concentración del mismo es del 10 al 90% en peso en los componentes de reacción de polimerización total (incluyendo el disolvente de polimerización).

35 Se desea que la copolimerización se realice hasta que el grado de polimerización se haga no menor del 98%, preferiblemente no menor del 99% y más preferiblemente no menor del 99,5%. Cuando el grado de polimerización es bajo, se necesita un trabajo laborioso para retirar los monómeros no reaccionados.

40 Se desea que la resina acrílica curable (A) obtenida de esta manera, que es sólida a la temperatura normal, tenga un peso molecular medio en número en el intervalo de 2.000 a 20.000, preferiblemente de 2.500 a 10.000 y más preferiblemente de 3.000 a 8.000 y tenga una temperatura de transición vítrea en un intervalo de 30 a 90°C preferiblemente de 35 a 80°C y más preferiblemente de 40 a 70°C. Cuando el peso molecular medio en número y la temperatura de transición vítrea son menores que los intervalos mencionados anteriormente, el material de recubrimiento en polvo que se obtiene presenta una menor conservación de estabilidad y la película formada a partir del material de recubrimiento puede perder flexibilidad. Cuando el peso molecular medio en número y la temperatura de transición vítrea son mayores que los intervalos mencionados anteriormente, por otro lado, la resina acrílica curable (A) se mezcla menos con el disolvente alcohólico para la mezcla en húmedo, haciendo difícil obtener un material de recubrimiento en polvo de una composición homogénea o formar una película que tenga una suavidad excelente.

45 En la presente invención, el peso molecular medio en número se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La muestra es una solución de tetrahidrofurano en la que la resina se disuelve en una cantidad de 0,3 partes por 100 partes en peso de tetrahidrofurano, y se mide mediante la GPC, por ejemplo mediante la GPC, Modelo 8020, fabricado por Toso Co., y el peso molecular medio en número se calcula como poliestireno.

50 Adicionalmente, la temperatura de transición vítrea (°C) se mide mediante el método DSC (método calorimétrico de exploración diferencial, que eleva la temperatura a una velocidad de 10°C/min) y se observa que una temperatura de transición vítrea (T_{mg}) en un punto intermedio es la temperatura de transición vítrea (T_g).

55 La resina acrílica curable (A) que es sólida a temperatura normal se suministra a una etapa de amasado como se describirá posteriormente. Cuando el disolvente alcohólico mencionado anteriormente para la mezcla en húmedo se usa como disolvente de polimerización, la solución alcohólica de la resina acrílica curable (A) que es el producto de polimerización puede suministrarse directamente a la etapa de amasado sin retirar el disolvente de polimerización.

Agente de curado (B)

El agente de curado (B) usado en la presente invención es reactivo con el grupo glicidilo en la resina acrílica curable (A) mencionada anteriormente. Aunque no se limita únicamente a esto, los ejemplos de agente de curado (B) incluyen ácidos dibásicos o anhídridos de los mismos tales como ácido azelaico, diácido nonanoico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácido adípico, ácido maleico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico y anhídrido itacónico; ácidos polibásicos o anhídridos de los mismos tales como ácido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido trimelítico y anhídrido piromelítico; compuestos de amina o diamina tales como metafenilen diamina, metaxilen diamina, dician diamida, amina alifática y amina alicíclica; compuestos de amida; compuestos de melamina; compuestos de hidrazina; compuestos de maleimida; y compuestos cianato, que pueden usarse en una única clase o en combinación de dos o más clases. Entre ellos, un ácido dibásico y en particular un diácido dodecanoico pueden usarse preferiblemente en la presente invención.

El agente de curado (B) normalmente se usa en una cantidad de 0,7 a 1,3 equivalentes, preferiblemente de 0,8 a 1,2 equivalentes, y más preferiblemente, de 0,8 a 1,1 equivalentes por grupo glicidilo y/o grupo metil glicidilo en la resina acrílica curable (A).

Aditivos para el material de recubrimiento

En el método de producción de material de recubrimiento en polvo de la presente invención, pueden usarse, según se necesiten, aditivos conocidos para el material de recubrimiento tales como agentes de ajuste de fluidización en fusión, agentes para evitar burbujas ocluidas, absorbedor de rayos ultravioletas, antioxidante, catalizador de curado, plastificante, agente anti-bloqueo, agente que confiere fluidización al polvo y agente desespumante además de la resina acrílica curable (A) mencionada anteriormente y el agente de curado (B).

Los aditivos para el material de recubrimiento se usan en cantidades tales que presentan funciones predeterminadas sin afectar a propiedades tales como la propiedad de formación de película del material de recubrimiento en polvo. Por ejemplo, los aditivos se usan en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de la resina acrílica curable (A).

Pigmentos

La presente invención usa adicionalmente un pigmento dependiendo del uso del material de recubrimiento en polvo. Aunque no se limita únicamente a esto, el pigmento puede ser óxido de titanio, óxido de hierro rojo, azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, negro de humo u óxido de hierro.

El pigmento normalmente se usa en una cantidad no mayor de 200 partes en peso por 100 partes en peso de la resina acrílica curable (A).

Mezcla/amasado

En la presente invención, la resina acrílica curable (A) mencionada anteriormente, el agente de curado (B), aditivos que se usan, según se necesite, para el material de recubrimiento y pigmento, se amasan en húmedo continuamente en presencia del disolvente alcohólico mencionado anteriormente (disolvente alcohólico (C) o (D)) para la mezcla en húmedo, y después, el disolvente alcohólico se retira con vapor continuamente a presión reducida. El amasado continuo y la retirada de disolvente puede realizarse a temperatura normal o calentarse a no más de 130°C. Cuando el amasado continuo y la retirada de disolvente se realiza en un estado calentado, la temperatura de calentamiento se ajusta para que no sea mayor que la temperatura de la reacción de reticulación de la resina y el agente de curado. Como se describirá posteriormente, adicionalmente, cuando el disolvente alcohólico se suministra lateralmente solo o como una solución alcohólica del agente de curado (por ejemplo, la segunda realización), se desea realizar el amasado calentado de 50 a 130°C para potenciar el efecto de amasado homogéneo.

En la primera realización de la presente invención, la cantidad de disolvente alcohólico usada aquí está en un intervalo de 10 a 1000 partes en peso, es decir, la cantidad del disolvente alcohólico en la composición amasada que es una mezcla de la resina acrílica curable (A), agente de curado (B) y disolvente alcohólico, es de 10 a 1000 partes en peso por 100 partes en peso del agente de curado. Cuando se usa la solución alcohólica de la resina (A) el agente de curado (B) se disuelve en el disolvente alcohólico, se desea que la cantidad de disolvente alcohólico en la composición amasada esté en un intervalo de 50 a 1000 partes en peso por 100 partes en peso del agente de curado. En la segunda realización de la presente invención, cuando el disolvente alcohólico o la solución alcohólica del agente de curado (B) se suministra lateralmente, la cantidad de alcohol puede ser menor (10 a 200 partes en peso por 100 partes en peso de agente de curado) que en el caso mencionado anteriormente presentando un grado suficiente de dispersión en húmedo que permite que el disolvente se retire fácilmente.

Cuando la cantidad de suministro de disolvente alcohólico es menor que el intervalo mencionado anteriormente, el efecto del amasado homogéneo mediante el disolvente alcohólico disminuye. Cuando la cantidad de suministro de disolvente alcohólico es mayor que el intervalo anterior, por otro lado, se hace necesario usar un aparato de amasado/retirada con vapor más grande que provoca una desventaja económica. Cuando el disolvente alcohólico (excepto metanol) se usa como disolvente de polimerización y la solución alcohólica de la resina acrílica curable obtenida (A) se

ES 2 286 203 T3

usa directamente, se recomienda que la cantidad de disolvente de polimerización que se usa satisfaga las condiciones mencionadas anteriormente.

El amasado continuo mencionado anteriormente y la retirada de disolvente pueden realizarse usando un aparato de amasado/retirada con vapor que realiza continuamente el amasado y la retirada del componente alcohol volatilizado debido a la reducción de presión. Se permite adicionalmente acoplar un aparato de amasado continuo y un aparato de retirada con vapor en cascada para realizar el amasado continuo y la retirada de disolvente.

La resina acrílica curable (A), el agente de curado (B), aditivos usados, según sea necesario, para que el material de recubrimiento y el pigmento puedan inyectarse por separado al aparato de amasado/retirada con vapor o al aparato de amasado continuo. Sin embargo, pueden mezclarse juntos por adelantado y pueden inyectarse. Antes de inyectarlos, aunque sin limitación a ello, pueden mezclarse juntos usando la mezcladora de Henscel o el tambor giratorio.

En la primera y segunda realizaciones, el disolvente alcohólico puede suministrarse lateralmente directamente al aparato de amasado/retirada con vapor o al aparato de amasado continuo sin mezclar con los otros componentes. Como ya se ha descrito, adicionalmente, el disolvente alcohólico puede usarse como una solución alcohólica de la resina acrílica curable (A). O, la solución alcohólica del agente de curado (B) puede prepararse usando el disolvente alcohólico y puede suministrarse lateralmente.

En este caso, el agente de curado (B) puede haberse disuelto completamente en el disolvente alcohólico o puede haberse disuelto solo parcialmente. Cuando el amasado se realiza en un estado en el que el agente de curado (B) se ha disuelto completamente, el agente de curado se dispersa homogéneamente en forma de partículas finas no mayores de $4\ \mu\text{m}$ en el material de recubrimiento en polvo obtenido mediante la retirada con vapor del disolvente. Cuando el disolvente alcohólico se suministra lateralmente, por otro lado, a menudo parte del agente de curado no se disuelve. En este caso, también, el agente de curado se dispersa en forma de partículas finas de aproximadamente 3 a aproximadamente $8\ \mu\text{m}$ en el material de recubrimiento en polvo que se obtiene.

Adicionalmente, los aditivos usados, según se necesite, para el material de recubrimiento y el pigmento pueden mezclarse en la resina acrílica curable (A) o en la solución alcohólica de la resina acrílica (A) de manera que se mezclan continuamente. O pueden mezclarse continuamente disolviéndose o dispersándose en el agente de curado (B) o en la solución alcohólica del agente de curado (B).

En la presente invención, no hay limitación particular sobre la estructura del aparato de amasado/retirada con vapor provisto en su equipo con tolvas para suministrar de forma estable los componentes (materiales de partida para el material de recubrimiento en polvo), suministradores de dosis medida y bombas de dosificación, y puede retirar con vapor el disolvente a presión reducida. En general, sin embargo, se usa una extrusora monoaxial o biaxial o una amasadora monoaxial o biaxial.

Como la extrusora monoaxial, se usa una equipada con un árbol rotatorio que tiene una forma de alta cizalla (tal como un tornillo, de tipo Torester, de tipo Maddock o de tipo torpedo) y una parte de amasado conocida de tipo muesca o de tipo Dulmadge. Como extrusora biaxial, se usa preferiblemente la que está equipada con un par de árboles de tornillo que giran en diferentes direcciones o en la misma dirección y que posee una función de amasado. Se desea que cualquiera de las extrusoras tenga un puerto de retirada con vapor (purga) para retirar los componentes volátiles y sea capaz de retirar con vapor el disolvente alcohólico a través de la purga a presión reducida. Cuando la extrusora tiene una pluralidad de purgas, en particular, los grados de reducción en la presión pueden ajustarse por separado en las zonas de retirada con vapor respectivas para conseguir un rendimiento de retirada con vapor excelente según el grado de reducción de la presión aumenta hacia el lado aguas abajo en la extrusora. Adicionalmente, el disolvente de la solución se suministra a la zona de amasado aguas arriba de la purga. Cuando se proporciona una pluralidad de purgas, el disolvente o la solución pueden suministrarse a cualquier zona de amasado, y puede suministrarse desde un lugar o desde dos o más lugares divididos entre sí. La extrusora que tiene dicha estructura puede representarse por ejemplo mediante TEM-37BS fabricado por Toshiba Kikai Co.

Se desea adicionalmente que la amasadora que puede usarse como aparato de amasado/retirada con vapor sea de una estructura que tenga al menos un puerto de retirada con vapor (purga), dos árboles agitadores dispuestos en línea en la dirección transversal en el tambor del cuerpo principal, teniendo cada árbol un tornillo y una paleta y que gira en la misma dirección a una velocidad igual, de manera que los materiales de partida suministrados desde una parte superior en un extremo del tambor se suministran a una zona de amasado mediante tornillos de manera que se amasan mediante las paletas, y el producto amasado se descarga continuamente desde la parte inferior, desde la superficie lateral o desde la parte frontal en el otro lado del tambor. Esta amasadora puede representarse mediante el procesador SC o la envasadora KRC fabricada por Kurimoto Tekkosho Co.

El aparato de amasado/retirada con vapor de cualquier tipo es capaz de amasar homogéneamente los materiales de partida del material de recubrimiento en polvo suministrando el disolvente alcohólico mencionado anteriormente en la zona de amasado.

Cuando se usan acoplados juntos en cascada, el aparato de amasado continuo y el aparato de retirada con vapor son las extrusoras o amasadoras monoaxiales o biaxiales mencionadas anteriormente. Puede usarse la mezcladora en línea cuando la solución de resina y la solución de agente de curado tienen que mezclarse juntas. Cuando la extrusora, amasadora o mezcladora en línea mencionadas anteriormente se usan como aparato de amasado continuo,

ES 2 286 203 T3

no es necesario una purga. En este caso, adicionalmente, el aparato de retirada con vapor tiene la función de amasado y al menos alguno del disolvente alcohólico mencionado anteriormente (C) o (D) puede inyectarse en el aparato de retirada con vapor.

5 De acuerdo con la presente invención, el disolvente alcohólico se vaporiza y se retira como el vapor del mismo que se calienta a presión reducida en el aparato de retirada con vapor hasta que la concentración de los componentes no volátiles se hacen menor del 98,5% en peso y preferiblemente no menor del 99,0% en peso. Cuando la concentración de los componentes no volátiles se hace menor que el valor anterior, la propiedad anti-bloqueo puede no mejorarse.

10 Como se entenderá a partir de la descripción anterior, el amasado continuo y la retirada del alcohol pueden realizarse de acuerdo con diversos patrones dependiendo del aparato que se usa. A continuación se describen algunos patrones representativos.

15 Cuando, por ejemplo, la solución alcohólica de la resina acrílica curable (A) obtenida por la polimerización en presencia del disolvente alcohólico se usa directamente, el amasado continuo y la retirada del alcohol pueden realizarse de acuerdo con el siguiente patrón. El disolvente alcohólico usado en este caso es el disolvente alcohólico (C) que tiene un punto de ebullición a presión normal de 70 a 120°C. No se usará metanol.

20 (1) Haciendo referencia a la Figura 1, se usa el aparato de amasado/retirada con vapor 13 mencionado anteriormente. Una solución alcohólica 4 de la resina acrílica curable (A) y el agente de curado (B) denotado con 2 se suministran al aparato de amasado/retirada con vapor 13 para continuar el amasado y retirar el disolvente alcohólico a través de las purgas 14, y sacar la composición amasada 6 desde el aparato de amasado/retirada con vapor 13. En este caso, como se muestra en la Figura 2, se permite preparar una solución de agente de curado 5 disolviendo el agente de curado (B) en el disolvente alcohólico, y suministrar la solución de agente de curado 5 y la solución alcohólica 4 de la resina acrílica curable (A) al aparato de amasado/retirada con vapor 13. En este caso, se desea que el peso total del disolvente alcohólico esté en el intervalo mencionado anteriormente.

25 (2) Haciendo referencia a la Figura 3, el aparato de amasado continuo mencionado anteriormente 11 y un aparato de retirada con vapor 20 se acoplan juntos en cascada. La solución alcohólica 4 de la resina acrílica curable (A) y el agente de curado (B) denotado con 2 se suministran al aparato de amasado continuo 11 para continuar el amasado. El producto amasado obtenido se suministra desde el aparato de amasado continuo 11 al aparato de retirada con vapor 20, el disolvente alcohólico (C) se retira con vapor a través de las purgas 14, y la composición amasada 6 se saca del aparato de retirada con vapor 20. En este caso también, se permite preparar una solución de agente de curado 5 disolviendo el agente de curado (B) en el disolvente alcohólico (C), y suministrar la solución de agente de curado 5 y la solución alcohólica 4 de la resina acrílica curable al aparato de amasado continuo 11 como se muestra en la Figura 4 como las del patrón mencionado anteriormente (1).

30 Cuando se usa la resina acrílica curable (A) que se ha preparado por adelantado (de la cual se ha retirado el disolvente de polimerización), el amasado continuo y la retirada del alcohol puede ejecutarse mediante el siguiente patrón. En este caso, puede usarse metanol además del disolvente alcohólico mencionado anteriormente (C). En concreto, puede usarse el disolvente alcohólico (D) que tiene un punto de ebullición a presión normal de 64 a 120°C.

35 (3) Haciendo referencia a la Figura 5, se usa un aparato de amasado/retirada con vapor 13 igual que el usado en el patrón (1). La resina acrílica curable (A) denotada mediante 1 y el agente de curado (B) denotado mediante 2 se suministran al aparato de amasado/retirada con vapor 13 para continuar el amasado. El disolvente alcohólico 3 se suministra lateralmente directamente al aparato de amasado/retirada con vapor 13 para efectuar el amasado y la retirada del disolvente alcohólico a través de las purgas 14, y para sacar la mezcla amasada 6 del aparato de amasado/retirada con vapor 13. En este caso, también, se permite preparar una solución de agente de curado 5 disolviendo el agente de curado (B) en el disolvente alcohólico y suministrar lateralmente la solución de agente de curado 5 al aparato de amasado/retirada con vapor 13 como se muestra en la Figura 6.

40 (4) Haciendo referencia a la Figura 7, se usa un aparato de amasado continuo 11 y el aparato de retirada con vapor 20 acoplado en cascada como en el patrón (2). La resina acrílica curable 1 y el agente de curado 2 se suministran al aparato de amasado continuo 11 para continuar el amasado. El disolvente alcohólico 3 se suministra lateralmente directamente al aparato de amasado continuo 11 para realizar el amasado y la retirada del disolvente alcohólico a través de las purgas 14, y para retirar la composición amasada del aparato de retirada de disolvente 20. En este caso también, se permite preparar una solución de agente de curado 5 disolviendo el agente de curado (B) en el disolvente alcohólico, y suministrar lateralmente la solución de agente de curado 5 en el aparato de envasado continuo 11 como se muestra en la Figura 8.

45 En un uno cualquiera de los patrones (1) a (4) mencionados anteriormente, el pigmento y los aditivos usados como se necesita para el material de recubrimiento normalmente se suministran mezclándolos por adelantado en la resina acrílica curable (A) o en la solución alcohólica de la resina acrílica curable (A). Sin embargo, pueden suministrarse disolviéndolos o dispersándolos en la solución alcohólica del agente de curado (B).

50 La composición amasada obtenida retirando el alcohol como se ha descrito, si se requiere, se pulveriza clasificándola en un tamaño de partícula predeterminado y se usa como material de recubrimiento en polvo. Dependiendo de los casos, adicionalmente, se añade un disolvente que disuelve únicamente la resina a la composición amasada obtenida que después se seca por pulverización para obtener un material de recubrimiento en polvo de una forma casi esférica

ES 2 286 203 T3

haciendo posible obtener una película suave. El disolvente volátil usado en este caso puede ser preferiblemente acetona o similares.

5 En el material de recubrimiento en polvo acrílico obtenido de esta manera, el agente de curado (B), los aditivos usados, según se necesite, para el material de recubrimiento y el pigmento se dispersan homogéneamente en la resina acrílica curable (A). En particular, el agente de curado existe en forma de partículas finas. Este material de recubrimiento en polvo hace posible obtener una película que presenta una superficie suave y una apariencia agradable que no podía obtenerse hasta ahora.

10 Ejemplos

La invención se describirá ahora en concreto mediante Ejemplos de Referencia, Ejemplos y Ejemplos Comparativos a los que, sin embargo, la invención no está limitada de ninguna manera. En estos Ejemplos, adicionalmente, las cantidades mezcladas están todas en peso.

15 Las propiedades de los materiales de recubrimiento en polvo se evaluaron de una manera como se describe a continuación.

20 Concentración de componentes no volátiles (% en peso):

El material de recubrimiento en polvo en una cantidad de 2 g se secó a 140°C durante 30 minutos, y los factores de mantenimiento de peso (% en peso) se calcularon antes y después del secado.

25 Diámetro de partícula (μm):

Los diámetros de partícula medios en volumen del material de recubrimiento en polvo y del material de partida del agente de curado se añadieron usando un instrumento de medida de la distribución del tamaño de partícula por dispersión de difracción láser, Modelo LA-910, fabricado por Horiba Seisakusho Co.

30

Propiedad anti-bloqueo:

35 El material de recubrimiento en polvo en una cantidad de 30 g se introdujo en un recipiente cilíndrico de un diámetro de 2 cm, y una masa del material de recubrimiento en polvo después de conservarla a 40°C durante 7 días se evaluó en la siguiente base.

O -- No se reconoce masa o agregación en el material de recubrimiento en polvo.

40 Δ -- Se reconoce masa en algún grado en el material de recubrimiento en polvo que, sin embargo, se agrega tan débilmente que no puede sujetarse con los dedos.

X -- Se reconoce masa en el material de recubrimiento en polvo pero puede sujetarse.

45 Apariencia de la película (suavidad):

El material de recubrimiento en polvo se aplicó electrostáticamente sobre una placa de acero tratada con fosfato de zinc, se curó en un horno calentado a 160°C durante 20 minutos y la película formada se evaluó para su suavidad visualmente.

50

O -- Muy suave sin abolladuras o asperezas.

Δ -- La suavidad es ligeramente peor conteniendo abolladuras y asperezas.

55 X -- La suavidad es pobre conteniendo abolladuras y asperezas en un grado considerable.

Espesor de la película:

60 El espesor de la película después de aplicarse y curarse se midió usando LZ-300C fabricado por Kett Electric Laboratory Co.

Rugosidad media de la línea central Ra:

65

La superficie de la película después de aplicarla y curarla se midió usando un medidor de rugosidad superficial de tipo sonda, SURFCOM, fabricado por Tokyo Seimitsu Co., y se expresó como valor medio de aspereza. El límite era 0,8 mm. Cuanto menor era el valor, más suave es la película.

ES 2 286 203 T3

Brillo (60°):

La superficie de la película después de aplicarla y curarla se midió para su factor de reflexión de superficie especular a 60° (%) de conformidad con JIS K5400, 7,6.

Medida del diámetro de partícula del agente de curado después del amasado:

Una hebra obtenida extruyendo la composición de material de recubrimiento en polvo después del amasado se introdujo en la resina de poliéster fundida. La resina de poliéster se curó a la temperatura normal y la superficie de la muestra se pulió. La superficie pulida de la muestra se fotografió usando un microscopio polarizado, OPTIPHOT-POL fabricado por Nikon Co. y el diámetro de partícula se midió a ojo (el agente de curado es cristalino y aparece de color brillante, permitiendo medir el diámetro de partícula).

Intensidad de la película: La apariencia de la película se juzgó visualmente.

O: El tono de color es homogéneo y la representación de la imagen es excelente.

Δ: El tono de color es ligeramente no homogéneo, y la representación de la imagen es ligeramente pobre.

X: La representación de la imagen es pobre.

(Usando una solución alcohólica de la resina)

Ejemplo 1

120 Partes de isopropanol se suministraron a un reactor equipado con un termómetro, un agitador, un refrigerador a reflujo, un ajustador de presión usando nitrógeno y una tubería de drenaje inferior y se calentaron a 110°C y al que se añadió adicionalmente:

40 partes de metacrilato de metilo

30 partes de metacrilato de glicidilo

15 partes de estireno

15 partes de metacrilato de n-butilo y

4 partes de t-amilperoxiisononanoato,

durante un período de dos horas y se mantuvieron a la temperatura anterior durante tres horas para obtener una solución alcohólica de una resina acrílica curable (en lo sucesivo en este documento denominada solución de resina).

Por separado,

22 partes de diácido dodecanoico (agente de curado),

0,6 partes de benzoína, y

0,6 partes de PL-540 (agente de ajuste de fluidez fabricado por Kasumoto Kasei Co.),

se mezclaron juntos para preparar una mezcla que contiene agente de curado.

La solución de resina y la mezcla que contiene el agente de curado preparado anteriormente se mezclaron homogéneamente juntos en un período de tiempo corto usando una amasadora biaxial continua mantenida a 70°C para obtener una composición amasada.

La composición amasada anterior se hizo pasar después a una extrusora equipada con una purga para retirar el disolvente mantenido a 90°C y acoplado a la amasadora biaxial continua en cascada retirando con vapor así el disolvente y obteniendo una composición amasada en polvo.

La composición amasada en polvo se pulverizó usando un pulverizador de tipo de sacudida y se clasificó adicionalmente para obtener un material de recubrimiento en polvo que tiene un diámetro de partícula medio de 25 μm.

El material de recubrimiento en polvo obtenido de esta manera se aplicó electrostáticamente a una placa de acero tratada con fosfato de zinc y se curó en un horno a 160°C durante 20 minutos para formar una película. Se evaluaron las propiedades de la película formada de esta manera. La Tabla 1 muestra los resultados junto con las propiedades de la resina acrílica curable obtenida.

ES 2 286 203 T3

Ejemplo 2

Se preparó una solución de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero usando el disolvente de polimerización en una cantidad de 70 partes y el t-amilperoxiisononaoato en la cantidad de 6 partes.

El material de recubrimiento en polvo se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero usando la solución de resina anterior, preparando una solución alcohólica del agente de curado (denominada en lo sucesivo en este documento solución de agente de curado) usando la solución de resina anterior y añadiendo 50 partes de metanol a la mezcla que contiene el agente de curado, mezclándolos en húmedo juntos usando una mezcladora en línea y suministrado la mezcla a la extrusora con una purga. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y una película formada a partir del mismo. La Tabla 1 muestra los resultados junto con las propiedades de la resina acrílica curable obtenida.

Ejemplo 3

Una solución de resina acrílica se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero usando 120 partes de etanol como disolvente de polimerización y cambiando la temperatura de polimerización a 90°C.

Un material de recubrimiento en polvo se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 2 pero usando la solución de resina acrílica anterior y añadiendo 50 partes de etanol a la mezcla que contiene el agente de curado. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y una película del mismo. La Tabla 1 muestra los resultados junto con las propiedades de la resina acrílica curable obtenida.

Ejemplo 4

Se preparó una solución de resina acrílica curable de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero usando 33 partes de terc-butanol como disolvente de polimerización y cambiando la temperatura de polimerización a 110°C.

Se preparó un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en Ejemplo 2 pero usando la solución de resina acrílica anterior y añadiendo 50 partes de etanol a la mezcla que contiene el agente de curado. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y una película del mismo. La Tabla 1 muestra los resultados junto con las propiedades de la resina acrílica curable obtenida.

Ejemplo Comparativo 1

Se preparó una solución de resina acrílica de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero usando 100 partes de xileno como disolvente de polimerización y cambiando la temperatura de polimerización a 125°C, y se preparó también un material de recubrimiento en polvo de la misma manera. La Tabla 2 muestra los resultados evaluados de las propiedades del material de recubrimiento en polvo y de la película.

En este caso, el xileno no se retiró con vapor completamente en la extrusora, el agente de curado no se dispersó homogéneamente y las propiedades de bloqueo y las propiedades de película fueron malas.

Ejemplo Comparativo 2

Se preparó un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1 pero añadiendo diácido dodecanoico y 50 partes de isopropanol). La Tabla 2 muestra los resultados evaluados de propiedades del material de recubrimiento en polvo y de la película del mismo.

Ejemplo Comparativo 3

Un material de recubrimiento en polvo se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 3 pero añadiendo 150 partes de isopropanol a la mezcla que contiene el agente de curado. La Tabla 2 muestra los resultados evaluados de propiedades del material de recubrimiento en polvo y la película del mismo.

Ejemplo Comparativo 4

Se preparó un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero usando 300 partes de isopropanol y el disolvente de polimerización. La Tabla 2 muestra los resultados evaluados de las propiedades del material de recubrimiento en polvo y de la película del mismo.

Ejemplo Comparativo 5

Se preparó un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero usando 150 partes de 1-pentanol como disolvente de polimerización. La Tabla 2 muestra los resultados evaluados de las propiedades del material de recubrimiento en polvo y de la película del mismo.

El disolvente no se retiró con vapor completamente en la extrusora, las propiedades de bloqueo y propiedades de película fueron malas.

Tabla 1

	<u>Ejemplo 1</u>	<u>Ejemplo 2</u>	<u>Ejemplo 3</u>	<u>Ejemplo 4</u>
<u>Resina acrílica curable</u>				
Peso molecular medio en número	4500	5200	4700	4800
Tg (°C)	51	51	50	50
<u>Potencia de la Pintura</u>				
Concentración de no volátiles (% en peso)	99,5	99,6	99,8	99,5
Diámetro de partícula (µm)	34	29	30	28
Propiedad anti-bloqueo	O	O	O	O
Espesor de la película (µm)	45	45	43	42
Apariencia de la película (suavidad)	O	O	O	O
Brillo (60°)	95	94	93	92
Rugosidad superficial media en la línea central Ra (µm)	0,06	0,05	0,05	0,06
<u>Diámetro de partícula del agente de curado</u>				
Diámetro medio del material de partida (µm)	20	20	20	20
Diámetro de partícula después del amasado (µm)	<1	<1	<1	<1

Tabla 2

	<u>Ejemplo Comparativo 1</u>	<u>Ejemplo Comparativo 2</u>	<u>Ejemplo Comparativo 3</u>	<u>Ejemplo Comparativo 4</u>	<u>Ejemplo Comparativo 5</u>
<u>Resina acrílica curable</u>					
Peso molecular medio en número	5400	5400	5300	4900	5500
Tg (°C)	51	51	51	51	51
<u>Potencia de la Pintura</u>					
Concentración de no volátiles (% en peso)	97,8	97,2	98,2	98,0	97,8
Diámetro de partícula (µm)	31	23	25	20	23
Propiedad anti-bloqueo	X	X	Δ	Δ	X
Espesor de la película (µm)	52	53	49	52	48
Apariencia de la película (suavidad)	X	X	Δ	Δ	X
Brillo (60°)	88	85	87	85	84
Rugosidad superficial media en la línea central					
Ra (µm)	0,15	0,09	0,11	0,11	0,12
<u>Diámetro de partícula del agente de curado</u>					
Diámetro medio del material de partida (µm)	20	20	20	20	20
Diámetro de partícula después del amasado (µm)	9-13	3-7	<1	<1	1-3

* el diámetro de partícula del agente de curado después del amasado muestra el intervalo de diámetro de partícula en más del 90% de las partículas

ES 2 286 203 T3

Ejemplo de Referencia 1

100 Partes (partes en peso, esto se mantiene posteriormente en este documento) de xileno se suministraron a un reactor equipado con un termómetro, un agitador, un refrigerador a reflujo, un ajustador de presión que usa nitrógeno y una tubería de drenaje inferior, y se calentaron a 115°C y a los que posteriormente se le añadieron:

40 partes de metacrilato de metilo,

30 partes de metacrilato de glicidilo,

15 partes de estireno,

15 partes de acrilato de n-butilo, y

4 partes de azobisisobutilonitrilo,

durante un período de cuatro horas, y se mantuvieron a la temperatura anterior durante seis horas para obtener una solución de resina.

La solución de resina obtenida se retiró por destilación a 200°C a una presión reducida (0,13 kPa) hasta que no se retiró por destilación más disolvente y, después se enfrió para obtener una resina acrílica curable que era sólida a la temperatura normal.

La resina poseía un peso molecular medio en número de 5100 y una temperatura de transición vítrea T_g de 51°C.

50 partes de la resina acrílica curable obtenida se pulverizaron toscamente usando un pulverizador, y a las que se añadieron y mezclaron en seco:

11 partes de diácido dodecanoico (agente de curado),

0,3 partes de agente de ajuste superficial (PL-540 fabricado por Kusumoto Kasei Co.), y

0,3 partes de benzoína,

para preparar una mezcla de partida para preparar un material de recubrimiento en polvo acrílico.

Ejemplo de Referencia 2

Una mezcla de partida para preparar un material de recubrimiento en polvo acrílico se preparó de una manera bastante parecida a la del Ejemplo de Referencia 1 pero sin usar el agente de curado.

(Suministro lateral de alcohol)

Ejemplo 5

Se usó una extrusora biaxial de tres purgas, TEM-37BS (fabricada por Toshiba Kikai Co.), como aparato de amasado/retirada con vapor.

Es decir, la mezcla de partida para preparar el material de recubrimiento en polvo acrílico obtenido en el Ejemplo de Referencia 1 se suministró al aparato de amasado/retirada con vapor y se extruyó a una temperatura del cilindro de 90°C, a una velocidad rotacional del tornillo de 170 rpm y a una velocidad de 61,6 kg/h.

Aquí, el metanol se suministró a una velocidad de 3 kg/h a una primera zona de amasado aguas abajo del puerto de suministro de material de partida del aparato de amasado/retirada con vapor, y el componente volátil se retiró parcialmente a través de una primera purga en el lado aguas abajo ajustado a 53 kPa mientras que se amasaba continuamente el material de partida para obtener el material de recubrimiento en polvo acrílico. Después, el amasado y retirada del disolvente se realizaron en una segunda zona de amasado, una segunda purga (6,7 kPa), una tercera zona de amasado y una tercera purga (0,67 kPa) obteniendo de esta manera una composición amasada.

Usando la composición amasada, se produjo un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y la película del mismo. Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 3.

ES 2 286 203 T3

Ejemplo 6

Se produjo un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo 5 pero usando como disolvente isopropanol en lugar de metanol. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y la película del mismo. Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 3.

Ejemplo 7

Se produjo un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo 5 pero suministrando el disolvente a una velocidad de 6 kg/h en lugar de 3 kg/h. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y una película del mismo. Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 3.

Ejemplo 8

Se produjo un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo 5 pero suministrando el disolvente a una velocidad de 4 kg/h en la primera zona de amasado y suministrando el disolvente a una velocidad de 2 kg/h en la segunda zona de amasado. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y una película del mismo. Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 3.

Ejemplo 9

Una amasadora biaxial continua, amasadora KRC, Modelo S1 (fabricada por Kurimoto Tekkojo Co., diámetro de tornillo de 25 mm) se usó como aparato de amasado continuo, y una extrusora monoaxial, TP20 (fabricada por Thermoplastic Kogyo Co., diámetro de tornillo de 20 mm) se usó como aparato de retirada con vapor acoplado a la amasadora en cascada.

La mezcla de partida para producir el material del recubrimiento en polvo obtenido en el Ejemplo de Referencia 1 se suministró a una velocidad de 2 kg/h en la tolva de la amasadora usando un suministrador de dosis medida, se suministró metanol a una velocidad de 120 g/h al cuerpo de la amasadora, y la mezcla se amasó continuamente a una temperatura del cilindro de 90°C y a una velocidad rotacional del tornillo de 100 rpm.

La composición amasada se suministró directamente al aparato de retirada con vapor ajustado a una temperatura del cilindro de 90°C y una velocidad rotacional de 100 rpm para retirar el disolvente en el estado de una presión de purga de 1 kPa. Aquí, el tiempo de contacto medio entre la resina acrílica curable y el metanol a 90°C fue de un minuto.

Se produjo un material de recubrimiento en polvo a partir de la composición amasada a partir de la cual el disolvente se ha retirado con vapor de la misma manera que en el Ejemplo 5. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y la película del mismo. Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 6

Se produjo un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo 5 pero amasando el material de partida del material de recubrimiento en polvo acrílico sin suministrar metanol. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y la película del mismo para encontrar que carecían de suavidad y brillo. Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 7

Se produjo un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo 5 pero suministrando tolueno en lugar de metanol. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y la película del mismo encontrando que carecían de suavidad y brillo. Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 8

Se produjo un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo 5 pero suministrando un material de partida para preparar el material de recubrimiento en una amasadora a una velocidad de 200 g/h, suministrando metanol a una velocidad de 12 g/h y girando el tornillo de la amasadora a una velocidad de 10 rpm. El tiempo de contacto medio entre la resina acrílica curable y el metanol a 90°C fue de 12 minutos. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y la película del mismo. Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 3

Ejemplo 5 Ejemplo 6 Ejemplo 7 Ejemplo 8 Ejemplo 9

<u>Potencia de la Pintura</u>	<u>Ejemplo 5</u>	<u>Ejemplo 6</u>	<u>Ejemplo 7</u>	<u>Ejemplo 8</u>	<u>Ejemplo 9</u>
Concentración de no volátiles (% en peso)	99,8	99,7	99,6	99,9	99,8
Diámetro de partícula medio (µm)	25	23	24	28	25
Propiedad anti-bloqueo	O	O	O	O	O
Espesor de la película (µm)	42	40	43	38	42
Apariencia de la película (suavidad)	O	O	O	O	O
Rugosidad superficial media en la línea central Ra (µm)	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06
<u>Diámetro de partícula del agente de curado</u>					
Diámetro medio del material de partida (µm)	20	20	20	20	20
Diámetro de partícula después del amasado (µm)	3-7	4-8	1-5	3-7	3-7

* el diámetro de partícula del agente de curado después del amasado muestra el intervalo de diámetro de partícula en más del 90% de las partículas

Tabla 4
Ejemplo
Comparativo 6
Ejemplo
Comparativo 7
Ejemplo
Comparativo 8

	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8
<u>Potencia de la Pintura</u>			
Concentración de no volátiles (% en peso)	99,8	99,7	99,6
Diámetro de partícula medio (µm)	25	25	24
Propiedad anti-bloqueo	O	O	X
Espesor de la película (µm)	44	45	45
Apariencia de la película (suavidad)	X	X	Δ
Rugosidad superficial media en la línea central Ra (µm)	0,15	0,14	0,13
<u>Diámetro de partícula del agente de curado</u>			
Diámetro medio del material de partida (µm)	20	20	20
*Diámetro de partícula después del amasado (µm)	10-16	10-15	3-8

* el diámetro de partícula del agente de curado después del amasado muestra el intervalo de diámetro de partícula en más del 90% de las partículas

ES 2 286 203 T3

(Suministro lateral de la solución del agente de curado)

Ejemplo 10

5 Usando el aparato de amasado/retirada con vapor usado en el Ejemplo 5, la mezcla de partida para preparar el material de recubrimiento en polvo acrílico obtenido en el Ejemplo de Referencia 2 se suministró al aparato anterior y se extruyó a una temperatura de cilindro de 90°C, a una velocidad rotacional del tornillo de 170 rpm y a una velocidad de 50,6 kg/h.

10 Se preparó adicionalmente un disolvente del agente de curado que comprende 11 partes en peso de diácido dodecanoico y 19 partes en peso de metanol y se calentó a 80°C.

Aunque la mezcla de partida para preparar el material de recubrimiento en polvo acrílico se estaba suministrado, el disolvente del agente de curado se suministró a una velocidad de 30 kg/h en la primera zona de amasado aguas abajo del puerto de suministro del material de partida del aparato de amasado/retirada con vapor y el componente volátil se retiró parcialmente a través de la primera purga en el lado aguas abajo ajustado a 53 kPa mientras que se amasaba continuamente el material de partida para preparar el material de recubrimiento en polvo acrílico. Después, el amasado y la retirada del disolvente se realizaron a través de la segunda zona de amasado, la segunda purga (6,7 kPa), y la tercera zona de amasado y la tercera purga (0,67 kPa) obteniendo de esta manera una composición amasada.

Usando la composición amasada a partir de la cual se ha retirado el disolvente, un material de recubrimiento en polvo se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y una película del mismo. Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 5.

Ejemplo 11

Se produjo un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo 10 pero usando un disolvente del agente de curado preparado usando isopropanol en lugar de metanol. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y la película del mismo. Los resultados fueron como se muestra en la Tabla 5.

(Tabla pasa a página siguiente)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabla 5

	<u>Ejemplo 10</u>	<u>Ejemplo 11</u>
<u>Potencia de la Pintura</u>		
Concentración de no volátiles (% en peso)	99,8	99,7
Diámetro de partícula medio (µm)	25	23
Propiedad anti-bloqueo	O	O
Espesor de la película (µm)	40	43
Apariencia de la película (suavidad)	O	O
Rugosidad superficial media en la línea central Ra (µm)	0,07	0,07
<u>Diámetro de partícula del agente de curado</u>		
Diámetro medio del material de partida (µm)	20	20
*Diámetro de partícula después del amasado (µm)	<1	<1

* el diámetro de partícula del agente de curado después del amasado muestra el intervalo de diámetro de partícula en más del 90% de las partículas

(Usando un pigmento)

Ejemplo 12

5 Se produjo un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero añadiendo 25 partes de óxido de titanio a la mezcla de partida para preparar el material de recubrimiento en polvo acrílico del Ejemplo de Referencia 1. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y la película del mismo. La Tabla 6 muestra los resultados junto con las propiedades de la resina acrílica curable obtenida.

10 Ejemplo Comparativo 9

15 Se produjo un material de recubrimiento en polvo de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 6 pero añadiendo 25 partes de óxido de titanio a la mezcla de partida para preparar el material de recubrimiento en polvo acrílico del Ejemplo de Referencia 1. Se evaluaron las propiedades del material de recubrimiento en polvo y una película del mismo. La Tabla 6 muestra los resultados junto con las propiedades de la resina acrílica curable obtenida.

<u>Tabla 6</u>	
<u>Potencia de la Pintura</u>	<u>Ejemplo Comparativo 9</u>
Peso molecular medio en número	5000
Resina Tg (°C)	51
Concentración de no volátiles (% en peso)	98,0
Diámetro de partícula (µm)	25
Propiedad anti-bloqueo (µm)	Δ
Espesor de la película (µm)	49
Apariencia de la película (suavidad)	Δ
Brillo (60°)	85
Nitidez	X
<u>Diámetro de partícula del agente de curado</u>	
Diámetro medio del material de partida (µm)	20
*Diámetro de partícula después del amasado (µm)	<1
* el diámetro de partícula del agente de curado después del amasado muestra el intervalo de diámetro de partícula en más del 90% de las partículas	

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir un material de recubrimiento en polvo usando:
- una resina acrílica curable (A) que tiene un peso molecular medio en número de 2.000 a 20.000 y una temperatura de transición vítrea de 30 a 90°C que puede obtenerse polimerizando un monómero de partida que contiene del 15 al 50% en moles de un compuesto insaturado que contiene al menos un grupo glicidilo y/o un grupo metil glicidilo y del 20 al 50% en moles de metacrilato de metilo;
- 10 un agente de curado (B) que puede reaccionar con dicho grupo glicidilo o metil glicidilo;
- un disolvente alcohólico (C) que tiene un punto de ebullición a presión normal de 70 a 120°C;
- 15 comprendiendo dicho método:
- (a) amasar a 130°C o menos la resina (A), agente (B) y disolvente (C) de manera que el agente (B) se disuelve en el disolvente (C); y
- 20 (b) retirar el disolvente (C) a presión reducida a 130°C o menor.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente (B) se usa en una cantidad tal que sus grupos funcionales son de 0,7 a 1,3 equivalentes por dicho grupo glicidilo y/o metil glicidilo.
- 25 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la resina (A) contiene una unidad constituyente proveniente de dicho compuesto insaturado a una cantidad del 25 al 45% en moles y contiene una unidad constituyente proveniente de dicho metacrilato de metilo en una cantidad del 25 al 45% en moles, y tiene un peso molecular medio en número de 2.500 a 10.000 y una temperatura de transición vítrea de 35 a 80°C.
- 30 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3 en el que al agente (B) comprende al menos uno de los compuestos de ácido dibásico o anhídridos de los mismos, compuestos de ácido polibásico que no es menor de ácido tribásico o anhídridos del mismo, compuestos diamina, compuestos amina, compuestos amida, compuestos melamina, compuestos hidrazina, compuestos maleimida y compuestos cianato.
- 35 5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente (C) se usa en una cantidad de 50 a 1000 partes en peso por 100 partes en peso del agente (B).
6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el disolvente (C) comprende un alcohol que tiene de 2 a 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos alcoholes.
- 40 7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de polimerización mediante la que se obtiene la resina A usa el disolvente (C) como agente de polimerización; y una mezcla de resina (A) obtenida de esta manera y disolvente (C) se amasa con el agente (B), o con el agente (B) y el disolvente (C).
- 45 8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la etapa (A) y la etapa (B) se ejecutan continuamente usando un único aparato de amasado/retirada con vapor.
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el aparato de amasado/retirada con vapor comprende una extrusora o amasadora monoaxial o biaxial que tiene al menos un puerto de retirada con vapor.
- 50 10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el aparato usado en la etapa (a) y el aparato usado en la etapa (b) se acoplan juntos en cascada para ejecutar continuamente estas etapas.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10 en el que el aparato usado en la etapa (a) comprende una extrusora monoaxial o biaxial, una amasadora monoaxial o biaxial o una mezcladora en línea.
- 55 12. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se prepara una solución de agente de curado disolviendo el agente (B) en el disolvente (C) y, por separado, se prepara una solución de resina acrílica curable disolviendo la resina (A) en el disolvente (C), y la solución de agente de curado y la solución de resina acrílica curable se amasan juntas.
- 60 13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos uno de un pigmento y aditivos para mezclar con el material de recubrimiento, se suministran a la etapa (b) antes de al menos parte del amasado.
- 65 14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que adicionalmente comprende:
- (c) pulverizar una mezcla de agente (B) y (A) resultante de la etapa (b).

ES 2 286 203 T3

15. Un método de producción de un material de recubrimiento en polvo usando:

5 una resina acrílica curable (A) que tiene un peso molecular medio en número de 2.000 a 20.000 y una temperatura de transición vítrea de 30 a 90°C que puede obtenerse polimerizando un monómero de partida que contiene del 15 al 50% en moles de un compuesto insaturado que contiene al menos un grupo glicidilo y/o un grupo metil glicidilo y del 20 al 50% en moles de metacrilato de metilo;

un agente de curado (B) que puede hacerse reaccionar con dicho grupo glicidilo o metil glicidilo; y

10 un disolvente alcohólico (D) que tiene un punto de ebullición a presión normal de 64 a 120°C y que se usa en una cantidad de 10 a 200 partes en peso por 100 partes en peso del agente (B);

comprendiendo dicho método:

15 (a) (I) suministrar la resina (A) y el agente (B) a una etapa de amasado y suministrar lateralmente a los mismos el disolvente (D), amasándolos de esta manera a 50 a 130°C, o (II) suministrar la resina (A) a una etapa de amasado y suministrar lateralmente a los mismos una solución obtenida disolviendo el agente (B) en el disolvente (D) amasándolos de esta manera a 50 a 130°C; y

20 (b) retirar el disolvente (D) a una presión reducida a 50 a 130°C;

las etapas (a) y (b) se ejecutan a velocidades tales que el tiempo de contacto medio entre la resina (A) y el disolvente (D) no es mayor de 5 minutos.

25 16. Un método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el disolvente (D) comprende un alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o una mezcla de dichos alcoholes.

30 17. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 15 ó 16, en el que el aparato usado en la etapa (a) comprende una extrusora monoaxial o biaxial, o una amasadora monoaxial o biaxial.

35 18. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 10, 11, 15, 16 ó 17, en el que el aparato usado en la etapa (b) comprende una extrusora monoaxial o biaxial, o una amasadora monoaxial o biaxial que tiene al menos un puerto de disolvente o de retirada con vapor.

40 19. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que las etapas (a) y (b) se realizan usando un aparato sencillo de amasado/retirada con vapor que tiene al menos un puerto de retirada con vapor.

45 20. Un método de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el aparato de amasado/retirada con vapor comprende una extrusora monoaxial o biaxial, o una amasadora monoaxial o biaxial.

50 21. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el amasado, y/o en el caso de la etapa (a) I ó II, el suministro se realiza continuamente; y/o en el caso de la etapa (a) I ó (II) la resina (A) y opcionalmente el agente (B) se suministran mientras que se suministra lateralmente el disolvente (D) y opcionalmente el agente (B).

55 22. Un sustrato recubierto que comprende:

(a) un sustrato; y

60 (b) un recubrimiento del mismo que comprende un material de recubrimiento curado, produciéndose el material de recubrimiento mediante un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

55

60

65

Fig. 1

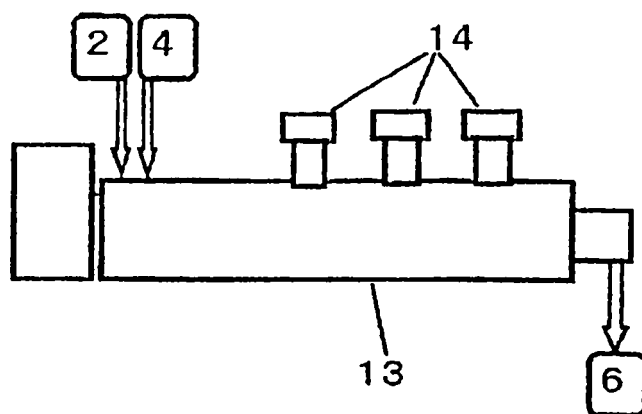


Fig. 2

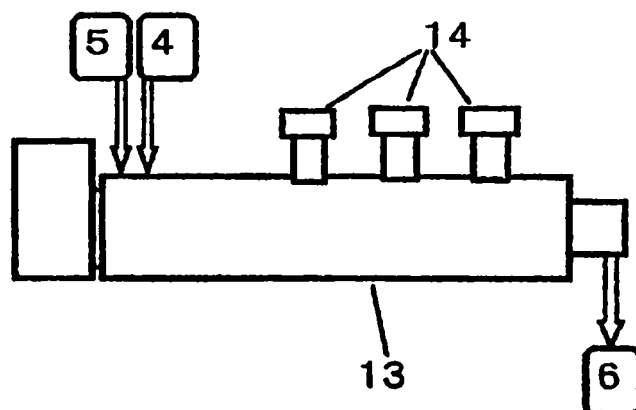


Fig. 3

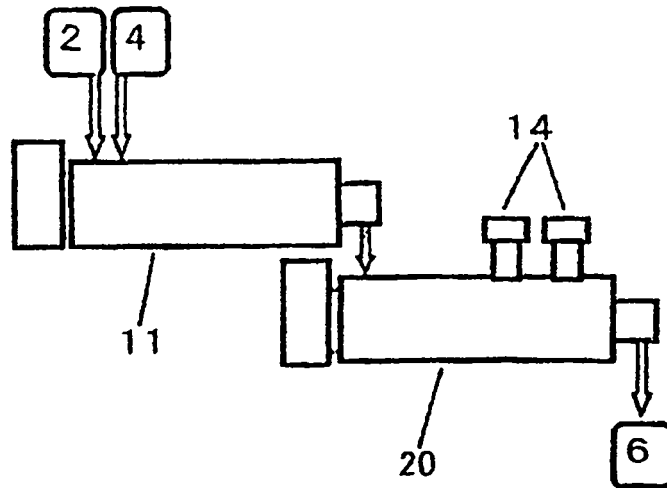


Fig. 4

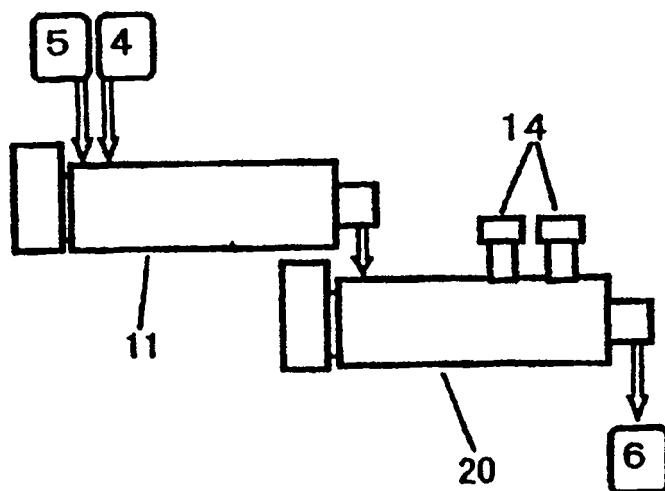


Fig. 5

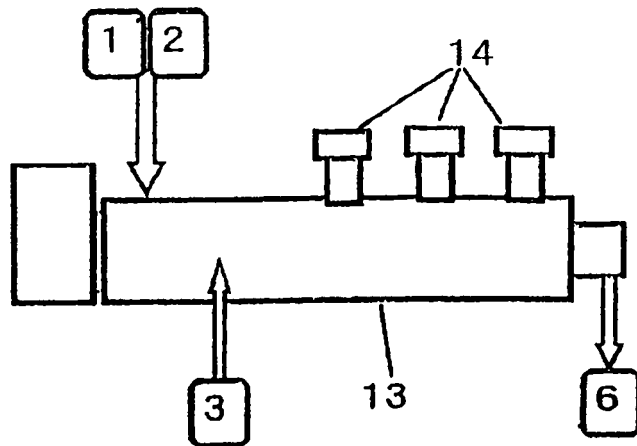


Fig. 6

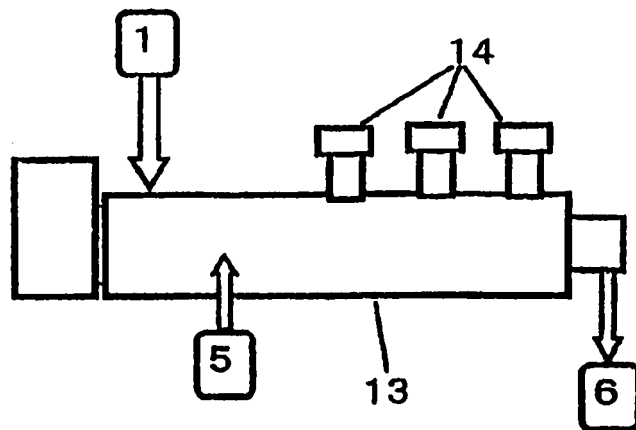


Fig. 7

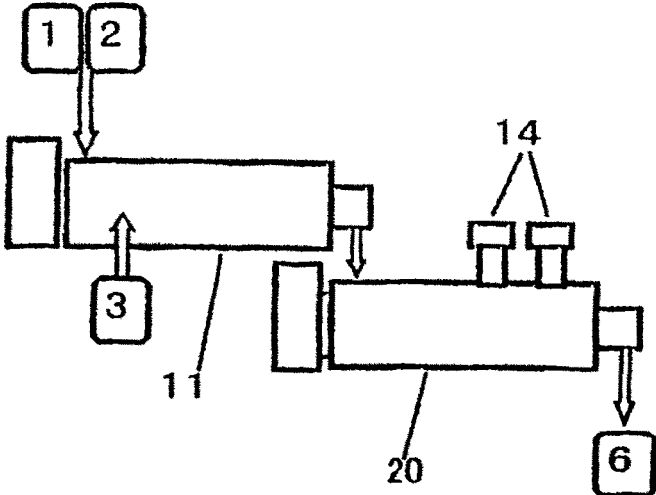


Fig. 8

