



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 731**

51 Int. Cl.:
C08G 59/42 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04013873 .7**
86 Fecha de presentación : **14.06.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1491567**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2004**

54 Título: **Reticulantes carboxifuncionales para aglutinantes de barnices en polvo.**

30 Prioridad: **26.06.2003 DE 103 28 664**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Laas, Hans Josef;**
Gürtler, Christoph;
Halpaap, Reinhard;
Grahl, Michael;
Thometzek, Peter y
Rawlins, James

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

Reticulantes carboxifuncionales para aglutinantes de barnices en polvo.

5 La invención se refiere al uso de mezclas especiales de al menos dos ácidos policarboxílicos como componentes reticulantes para aglutinantes de barnices en polvo termoendurecibles con grupos reactivos frente a grupos carboxilo, en especial como reticulantes para aglutinantes epoxifuncionales de barnices en polvo.

10 Los barnices en polvo basados en aglutinantes epoxifuncionales son conocidos y objeto de una pluralidad de publicaciones (véase, por ejemplo, el documento EP-B 0509393, página 2, líneas 6 a 17). Como reticulantes adecuados para este tipo de aglutinantes de barnices en polvo se describen, por ejemplo, ácidos policarboxílicos, que incluyen en particular los ácidos dicarboxílicos alifáticos, sus anhídridos y/o polianhídridos, o también poliésteres o poliácridatos carboxifuncionales. Sin embargo, de entre la pluralidad de componentes reticulantes posibles propuestos actualmente se usa en la práctica casi exclusivamente el ácido dodecanodioico. Los revestimientos de polvo endurecidos con este ácido dodecanodioico se caracterizan por unas muy buenas propiedades ópticas, en especial por una excelente nivelación, a temperaturas de secado al horno relativamente moderadas. Entretanto estos sistemas de barniz en polvo también se usan como barniz transparente en el barnizado de base de automóviles.

20 La especial adecuación del ácido dodecanodioico como reticulante de barnices en polvo se debe, entre otras cosas, a la muy reducida solubilidad del ácido cristalino en estado sólido en copolímeros glicidifuncionales, en especial en metacrilatos de glicidilo (GMA). Debido a su estrecho punto de fusión, que se encuentra en el intervalo de la temperatura de reticulación, y su comportamiento de fusión especial, el ácido dodecanodioico permite preparar, en combinación con resinas de GMA típicas, revestimientos de polvo que presentan una mayor dureza, un mayor brillo y mejores resistencias mecánicas y químicas que los que se endurecen, por ejemplo, con ácido acelaico o ácido sebácico (véase, por ejemplo, Technical Information "Dodecanedioic Acid (DDDA): Curing Agent Applications in Acrylic Powder Coatings"; DuPont Nylon Intermediates and Specialties; 10/97).

30 Sin embargo, el centrarse exclusivamente en el ácido dodecanodioico como componente reticulante para aglutinantes epoxifuncionales de barnices en polvo no carece de problemas en la aplicación técnica. Con una base de materias primas tan limitada puede ocurrir con mucha facilidad que cuellos de botella en el suministro o también oscilaciones en la calidad de la materia prima impidan el abastecimiento de las instalaciones de barnizado con cantidades suficientes de barniz en polvo. Además, el elevado precio del ácido dodecanodioico se opone por ahora a que los barnices en polvo de GMA endurecidos con ácido gocen de un mayor éxito comercial.

35 El objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar nuevos componentes reticulantes carboxifuncionales para aglutinantes epoxifuncionales de barnices en polvo que se basaran en materias primas fácilmente disponibles y económicas y se endurecieran en combinación con las resinas de GMA habituales para dar revestimientos de calidad al menos equivalente a la de los que se reticulan con ácido dodecanodioico. Este objetivo se ha podido alcanzar ahora proporcionando mezclas especiales de ácidos policarboxílicos como reticulantes.

40 La presente invención se basa en la sorprendente observación de que los ácidos policarboxílicos que únicamente se pueden usar por sí solos en determinadas circunstancias o no se pueden usar en absoluto como reticulantes de barnices en polvo son excelentemente adecuados como componentes reticulantes para aglutinantes epoxifuncionales de barnices en polvo cuando se aplican en forma de mezclas especiales. Si bien en la información técnica "Dodecanedioic Acid" de la empresa DuPont antes citada se hace referencia explícita a que el ácido acelaico y el ácido sebácico son menos adecuados como reticulantes de barnices en polvo, mezclas especiales de, por ejemplo, estos dos ácidos dicarboxílicos proporcionan, en combinación con las resinas de GMA habituales, películas de barniz que no sólo no son inferiores en nada a las que se endurecen con ácido dodecanodioico sino que además se caracterizan por unas propiedades ópticas aún mejores.

50 En los documentos EP-A 0997501, US-A 6084009 y WO 00/12581, por ejemplo, que describen composiciones de barnices en polvo muy especiales basadas en resinas de GMA que se endurecen con ácido, también se menciona de forma general en largas listas de ácidos policarboxílicos adecuados como reticulantes el posible uso de mezclas de ácidos policarboxílicos, pero el experto no ha podido encontrar en estas publicaciones detalle alguno sobre qué mezclas podrían ser realmente adecuadas para este fin y no se desprende de estas publicaciones indicación alguna acerca de la adecuación especial de las mezclas de ácidos policarboxílicos que se han de usar de acuerdo con la invención. Es más, en los ejemplos de realización de estas solicitudes publicadas se usan como reticulantes exclusivamente ácidos dicarboxílicos individuales, tales como ácido dodecanodioico o ácido sebácico, y/o polianhídridos, como, por ejemplo, polianhídrido del ácido dodecanodioico.

60 Hasta la fecha todavía no se ha descrito el uso de determinadas mezclas de ácidos policarboxílicos como componente reticulante para aglutinantes epoxifuncionales de barnices en polvo como se detalla a continuación.

65 Por lo tanto, son objeto de la presente invención mezclas de ácidos policarboxílicos que son sólidas por debajo de 40°C y líquidas por encima de 160°C, componiéndose estas mezclas de al menos dos ácidos policarboxílicos con hasta 20 átomos de carbono que se funden respectivamente a más de 95°C y componiéndose estas mezclas en al menos 5% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más bajo y en al menos 10% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más alto de todos los ácidos policarboxílicos presentes en la mezcla en al menos 5% en peso.

ES 2 295 731 T3

Por lo tanto, también son objeto de la presente invención barnices en polvo termoendurecibles compuestos por

A) un componente aglutinante que presenta grupos reactivos frente a grupos carboxilo y

B) un componente reticulante que constituye una mezcla presente en estado sólido por debajo de 40°C y en estado líquido por encima de 160°C que se compone de al menos dos ácidos policarboxílicos con hasta 20 átomos de carbono que se funden respectivamente a más de 95°C, componiéndose esta mezcla en al menos 5% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más bajo y en al menos 10% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más alto de todos los ácidos policarboxílicos presentes en la mezcla en al menos 5% en peso,

así como dado el caso por

C) otros coadyuvantes y aditivos conocidos en la tecnología de los barnices en polvo,

con la condición de que los componentes A) y B) estén presentes en unas relaciones cuantitativas tales que a cada grupo reactivo frente a grupos carboxilo del componente A) le correspondan entre 0,7 y 1,5 grupos carboxilo del componente B).

Asimismo es objeto de la invención el uso de estos barnices en polvo para el revestimiento de cualquier sustrato, en especial para la preparación de capas de barniz transparente para automóviles, así como los sustratos recubiertos con estos barnices.

Los barnices en polvo de acuerdo con la invención contienen como componente aglutinante A) los aglutinantes con grupos reactivos frente a grupos carboxilo conocidos en sí para los barnices en polvo. Se trata, por ejemplo, de los aglutinantes epoxifuncionales de barnices en polvo conocidos, preferentemente de resinas de poliácrlato con contenido en grupos epóxido que se pueden preparar según procedimientos conocidos en la bibliografía por copolimerización de al menos un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo epóxido en la molécula con al menos un monómero etilénicamente insaturado que no contiene ningún grupo epóxido en la molécula. En los documentos EP-A 0299420, DE-A 2214650, DE-A 2749576, US-A 4091048 y US-A 3781379, por ejemplo, se describen resinas de poliácrlato adecuadas con contenido en grupos epóxido.

Los monómeros epoxifuncionales usados para la preparación de los aglutinantes epoxifuncionales de barnices en polvo A) son en especial acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y éter alilglicidílico. Como ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que no contienen grupos epóxido en la molécula son de mencionar a modo de ejemplo: Ésteres alquílicos de los ácidos acrílico y metacrílico con hasta 18, preferentemente hasta 8, átomos de carbono en el resto alquilo, como, por ejemplo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc.-butilo, metacrilato de terc.-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de neopentilo, metacrilato de neopentilo, metacrilato de estearilo, los ésteres ciclohexílico, isobornílico, 3,3,5-trimetilciclohexílico, fenílico, bencílico o 2-fenílico del ácido acrílico y del ácido metacrílico, pero también ésteres dialquílicos o ésteres cicloalquílicos del ácido maleico y/o del ácido fumárico con hasta 8 átomos de carbono en los restos alquilo, como, por ejemplo, éster dimetílico del ácido maleico, éster dietílico del ácido maleico, éster diisopropílico del ácido maleico, éster diisobutílico del ácido maleico, éster di-terc.-butílico del ácido maleico, éster dicitclohexílico del ácido maleico y los correspondientes ésteres dialquílicos del ácido fumárico.

Otros ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados que no contienen grupos epóxido en la molécula son amidas de ácido, como, por ejemplo, amidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico, compuestos vinilaromáticos, como, por ejemplo, estireno, metilestireno y viniltolueno, nitrilos, como, por ejemplo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, halogenuros de vinilo y de vinilideno, como, por ejemplo, cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno, ésteres vinílicos, como, por ejemplo, acetato de vinilo, así como ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico o metacrílico con 2 a 8, preferentemente 2 a 4, átomos de carbono en el resto hidroxialquilo, como, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, en especial los productos de adición de óxido de propileno a ácido acrílico y/o metacrílico, y acrilato o metacrilato de 2- o 4-hidroxibutilo.

Las resinas de poliácrlato epoxifuncionales usadas preferentemente como componente aglutinante A) en los barnices en polvo de acuerdo con la invención presentan habitualmente una temperatura de transición vítrea (Tg), determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), comprendida en el intervalo de 20 a 100°C, preferentemente de 30 a 90°C, y un peso molecular medio (PM), determinado por cromatografía de exclusión molecular usando poliestireno como patrón, de 1.500 a 30.000, preferentemente de 2.000 a 20.000. El peso equivalente de epóxido asciende a entre 365 y 2.840, preferentemente a entre 430 y 1.420.

Como aglutinantes epoxifuncionales de barnices en polvo A) también son adecuadas en principio las resinas de policondensación epoxifuncionales, como, por ejemplo, los productos de reacción conocidos de epíclorhidrina con fenoles polifuncionales y con novolacas basadas en fenol.

Los componentes aglutinantes A) antes descritos se combinan en los barnices en polvo de acuerdo con la invención con los componentes reticulantes carboxifuncionales B) de acuerdo con la invención. Se trata en este caso de mezclas

ES 2 295 731 T3

presentes en estado sólido por debajo de 40°C y en estado líquido por encima de 160°C formadas por al menos dos ácidos policarboxílicos con hasta 20 átomos de carbono que se funden a más de 95°C y compuestas en al menos 5% en peso por el ácido policarboxílico con el punto de fusión más bajo y en al menos 10% en peso por el ácido policarboxílico con el punto de fusión más alto de todos los ácidos policarboxílicos presentes en la mezcla en al menos 5% en peso.

Los ácidos policarboxílicos adecuados para la preparación de las mezclas de ácidos policarboxílicos A) son todo tipo de ácidos carboxílicos polifuncionales de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heteroaromática que presentan hasta 20 átomos de carbono y que, dado el caso, pueden estar insaturados y/o sustituidos, por ejemplo con átomos de halógeno.

Son adecuados, por ejemplo, los ácidos carboxílicos di- y trifuncionales con un peso molecular comprendido en el intervalo de 104 a 370, como, por ejemplo, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico, ácido eicosanodioico, los ácidos ciclohexanodicarboxílicos isoméricos, ácido maleico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido trimelítico o los ácidos piridinadicarboxílicos isoméricos.

Los ácidos policarboxílicos especialmente adecuados son los ácidos dicarboxílicos saturados alifáticos y/o cicloalifáticos con 4 a 20 átomos de carbono. Se prefieren muy especialmente los ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales mencionados con 5 a 12 átomos de carbono.

De acuerdo con la invención se usan mezclas de al menos dos, preferentemente de al menos tres, de estos ácidos policarboxílicos como reticulantes para aglutinantes epoxifuncionales de barnices en polvo.

Los ácidos carboxílicos polifuncionales usados para la preparación de las mezclas de ácidos policarboxílicos a menudo contienen en su calidad disponible a escala técnica cantidades más o menos grandes de productos secundarios, entre los que, dado el caso, también se encuentran cantidades subordinadas de otros ácidos policarboxílicos. Sin embargo, estos ácidos policarboxílicos “contaminados” con otros ácidos policarboxílicos no constituyen mezclas de ácidos policarboxílicos en el sentido de la presente invención. Más bien se usan de acuerdo con la invención mezclas de ácidos policarboxílicos en las que los ácidos policarboxílicos están presentes en unas relaciones cuantitativas tales que el ácido policarboxílico con el punto de fusión más bajo de todos los ácidos policarboxílicos presentes en la mezcla en al menos 5% en peso esté contenido en al menos 5% en peso, preferentemente en al menos 10% en peso, con especial preferencia en al menos 15% en peso, y el ácido policarboxílico con el punto de fusión más alto de todos los ácidos policarboxílicos presentes en la mezcla en al menos 5% en peso esté contenido en al menos 10% en peso, preferentemente en al menos 20% en peso, con especial preferencia en al menos 25% en peso.

Los barnices en polvo de acuerdo con la invención contienen, dado el caso, otros coadyuvantes y aditivos C), como, por ejemplo, catalizadores de endurecimiento, pigmentos, cargas o agentes de nivelación.

En el caso de los catalizadores que se han de cutilizar, dado el caso, para acelerar el endurecimiento se trata generalmente de los compuestos habituales adecuados para acelerar la reacción entre los grupos carboxilo y epóxido y conocidos en la bibliografía, por ejemplo de sales de tetraalquilamonio, como, por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro de tetrabutilamonio, cloruro, bromuro o yoduro de tetraetilamonio, cloruro de trimetilbencilamonio, bromuro de dodecildimetil-(2-fenoxietil)-amonio o bromuro de dietil-(2-hidroxietil)-metilamonio, de catalizadores con estructura de imidazol, como, por ejemplo, imidazol, 2-metilimidazol, 2-metil-4-etilimidazol, fosfato de 2-[(N-bencilanilino)-metil]-2-imidazolina o hidrocloreto de 2-bencil-2-imidazolina, de aminas terciarias, como, por ejemplo, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilciclohexilamina, N-metilpiperidina, N-metilmorfolina, pentametildietilentriamina, N,N'-dimetilpiperazina o 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, o de sales metálicas, como, por ejemplo, tri(etilacetato) de aluminio, cloruro de cinc, n-octanoato de cinc(II), 2-etil-1-hexanoato de cinc(II), 2-etilcaproato de cinc(II), estearato de cinc(II), naftenato de cinc(II), acetilacetato de cinc(II), n-octanoato de estaño(II), 2-etil-1-hexanoato de estaño(II), etilcaproato de estaño(II), laurato de estaño(II), palmitato de estaño(II), óxido de dibutilestaño(IV), dicloruro de dibutilestaño(IV), diacetato de dibutilestaño(IV), dimaleato de dibutilestaño(IV), dilaurato de dibutilestaño(IV), diacetato de dioctilestaño(IV), glicolato de molibdeno, o de cualquier mezcla de estos catalizadores.

Estos catalizadores se pueden añadir, dado el caso, en cantidades de, preferentemente, 0,01 a 5,0% en peso, con especial preferencia de 0,05 a 2,0% en peso, respecto a la cantidad total de aglutinante orgánico, es decir, de las mezclas de ácidos policarboxílicos en combinación con los aglutinantes epoxifuncionales de barnices en polvo pero excluyendo los demás coadyuvantes y aditivos usados dado el caso.

Otros coadyuvantes y aditivos C) que se pueden añadir dado el caso en la preparación de los barnices en polvo son, por ejemplo, los pigmentos y las cargas habituales, los agentes de nivelación conocidos en la tecnología de los barnices en polvo, por ejemplo poli(acrilato de butilo) o los que están basados en polisiliconas, productos antisolares como, por ejemplo, aminas impedidas estéricamente, absorbentes de UV como, por ejemplo, benzotriazoles o benzofenonas, así como estabilizadores del color para evitar el riesgo de amarillamiento por sobreexposición, por ejemplo fosfitos de triaril-, triaril- y/o trisilquifenilo que, dado el caso, presentan sustituyentes inertes.

ES 2 295 731 T3

Para la preparación de un barniz en polvo de acuerdo con la invención listo para el uso se mezclan los aglutinantes epoxifuncionales de barnices en polvo A) y las mezclas de ácidos policarboxílicos B) antes descritos, se añaden, dado el caso, otros coadyuvantes y aditivos C) y se combinan, por ejemplo en extrusoras o amasadoras, a temperaturas generalmente superiores al intervalo de fusión de los componentes individuales, por ejemplo a temperaturas de 70 a 130°C, preferentemente de 70 a 110°C, para dar un material homogéneo.

Los ácidos carboxílicos polifuncionales que forman en cada caso la mezcla de ácidos policarboxílicos B) se pueden mezclar, por ejemplo, como componentes individuales y en cualquier orden con las resinas de poliácrlato epoxifuncionales A) y los coadyuvantes y aditivos C) coultizados dado el caso.

Sin embargo, se prefiere mezclar previamente los ácidos carboxílicos polifuncionales en la relación de mezcla antes indicada en un paso previo a la preparación propiamente dicha del barniz en polvo de manera que se obtengan mezclas homogéneas de ácidos policarboxílicos B). Esto se puede efectuar, por ejemplo, en masa fundida a temperaturas superiores al punto de fusión mixto de los componentes individuales, preferentemente a temperaturas comprendidas en el intervalo de 95 a 170°C, con especial preferencia de 100 a 150°C. No obstante, también es posible, por ejemplo, mezclar los ácidos carboxílicos polifuncionales disueltos en disolventes o mezclas de disolventes adecuados y eliminar el disolvente de las mezclas homogéneas de ácidos policarboxílicos B) resultantes en un paso de procedimiento posterior, por ejemplo mediante secado por pulverización o en un husillo de evaporación.

En la preparación de los barnices en polvo, las mezclas de ácidos policarboxílicos B) antes descritas se combinan, independientemente del tipo de adición, por ejemplo como componentes individuales o en forma previamente mezclada, con los aglutinantes, preferentemente epoxifuncionales, de barnices en polvo A) reactivos frente a grupos carboxilo en cantidades correspondientes a una relación de equivalentes entre grupos carboxilo y grupos reactivos frente a grupos carboxilo, en especial grupos epóxido, de 1,5:1 a 0,7:1, preferentemente de 1,3:1 a 0,8:1, con especial preferencia de 1,1:1 a 0,9:1.

La preparación de los barnices en polvo de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente en un proceso en masa fundida sin disolventes, como se ha descrito anteriormente. No obstante, naturalmente también es posible mezclar todos los componentes individuales A), B) y C) del sistema de barniz en polvo en forma disuelta en disolventes o mezclas de disolventes adecuados.

Los disolventes adecuados para este modo de proceder menos preferido son, por ejemplo, los disolventes de barniz habituales conocidos en sí, como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, monometil- o -etileteracetato de etilenglicol, 2-acetato de 1-metoxipropilo, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno o sus mezclas, pero también disolventes tales como acetona, diacetato de propilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, etil- y butileteracetato de dietilenglicol, N-metilpirrolidona, N-metilcaprolactama, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida y cloruro de metileno o mezclas de tales disolventes.

Una vez realizada la homogeneización de los componentes individuales, estos disolventes coultizados dado el caso se separan del barniz en polvo de acuerdo con la invención con la ayuda de procedimientos adecuados, por ejemplo por precipitación y simple succión, secado por pulverización o extrusión de masa fundida en un husillo de evaporación.

Independientemente del procedimiento seleccionado para la preparación de los barnices en polvo se muele el sólido obtenido tras el enfriamiento de la masa fundida de extrusión o la eliminación de los disolventes coultizados, y las proporciones de granos con un tamaño de grano mayor que el deseado, por ejemplo mayor que 0,1 mm, se eliminan por tamizado.

El barniz en polvo así preparado y listo para la proyección se puede aplicar sobre los sustratos que se han de recubrir según los procedimientos de aplicación de polvo habituales, por ejemplo por proyección electrostática de polvo o sinterizado en lecho fluidizado. De acuerdo con la invención se puede recubrir cualquier sustrato termorresistente, por ejemplo de metal, plástico, madera o vidrio. Las formulaciones de barniz en polvo preparadas de acuerdo con la invención sirven preferentemente para la preparación de revestimientos para aplicaciones en el sector automovilístico, en especial para la preparación de barnices transparentes para automóviles.

El endurecimiento de los recubrimientos se lleva a cabo por calentamiento a temperaturas de 110 a 220°C, preferentemente de 130 a 180°C, durante, por ejemplo, un periodo de tiempo de 10 a 60 minutos, preferentemente de 10 a 30 minutos. Se obtienen revestimientos duros y elásticos con buenas resistencias a disolventes y a agentes químicos y una excelente nivelación. Como muestran los siguientes ejemplos, los barnices en polvo de acuerdo con la invención que contienen mezclas especiales de ácidos policarboxílicos como componentes reticulantes proporcionan revestimientos que presentan unas resistencias químicas y mecánicas al menos igual de buenas que los que se endurecieron con ácidos policarboxílicos puros, especialmente con ácido dodecanodioico, pero se caracterizan además por un brillo claramente superior.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar adicionalmente la invención.

5 Preparación de las mezclas de ácidos policarboxílicos B)

Mezcla de ácidos policarboxílicos B1)

Se dispusieron juntos bajo nitrógeno seco en un recipiente de rectificado plano 300 g de ácido adípico (punto de fusión: 148°C) y 700 g de ácido sebácico (p.f.: 131°C) y se fundieron a una temperatura de 140°C. La masa fundida se agitó intensamente durante 5 min y a continuación se vertió sobre una chapa para enfriarse. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente se obtuvo una mezcla de ácidos policarboxílicos con un punto de fusión de 120°C y un peso equivalente de 89 g/equiv. de COOH.

15 Mezclas de ácidos policarboxílicos B2) a B6)

Según el procedimiento antes descrito se prepararon mezclas de ácidos policarboxílicos usando ácido sebácico (p.f.: 131°C), ácido acelaico (p.f.: 101°C), ácido dodecanodioico (p.f.: 129°C) y ácido adípico (p.f.: 148°C). La siguiente tabla muestra las composiciones y los datos característicos de las mezclas de ácidos policarboxílicos preparadas.

Mezcla de ácidos policarboxílicos	B2)	B3)	B4)	B5)	B6)
Ácido sebácico [partes en peso]	20	40	-	-	40
Ácido acelaico [partes en peso]	80	60	-	-	-
Ácido dodecanodioico [partes en peso]	-	-	80	60	40
Ácido adípico [partes en peso]	-	-	20	40	20
Punto de fusión [°C]	96	108	121	132	102
Peso equivalente [g/equiv. de COOH]	95	96	101	94	98

35 Ejemplo 1

(De acuerdo con la invención [a] y comparativo [b])

[a] Se mezclaron a conciencia 81,0 partes en peso de un poliácido comercial con contenido en grupos glicídilo (Almatex® PD 7610, Anderson Development Company, Adrian, MI) y un contenido en epóxido de 7,8% en peso (peso equivalente 551 g/equiv. de epóxido) con 17,4 partes en peso de la mezcla de ácidos policarboxílicos B1) de forma correspondiente a una relación de equivalentes entre grupos carboxilo y glicídilo de 1:1, 1,0 parte en peso de un agente de nivelación comercial (Worlée® Add 101, Worlée-Chemie GmbH, Hamburgo), 0,3 partes en peso de palmitato de estaño(II) como catalizador y 0,3 partes en peso de benzoína, y a continuación se homogeneizaron con la ayuda de una extrusora de dos árboles de la empresa APV Baker Inc. (Grand Rapids, MI), modelo MP 19 PC, a 300 rpm y una temperatura de la caja de 100 a 110°C en la sección de procedimiento. Una vez enfriada, la masa fundida solidificada se molió y tamizó con la ayuda de un molino clasificador ICM 4 (Neumann & Esser Deutschland GmbH & Co. KG, Übach-Palenberg) que presentaba un tamiz con una abertura de malla de 90 µm.

[b] Como comparación se preparó de forma análoga un barniz transparente en polvo a partir de 81,0 partes en peso de Almatex® PD 7610 con 17,4 partes en peso de ácido dodecanodioico como reticulante, 1,0 parte en peso de Worlée® Add 101, 0,3 partes en peso de palmitato de estaño(II) y 0,3 partes en peso de benzoína. La relación de equivalentes entre grupos carboxilo y glicídilo ascendió igualmente a 1:1.

Ambos barnices en polvo así obtenidos se proyectaron con una pistola con recipiente ESB a una alta tensión de 70 KV sobre chapas de acero desengrasadas y recubiertas previamente en continuo en gris y se endurecieron durante 30 min a una temperatura de 145°C. Ambos revestimientos muestran una excelente nivelación. Se obtuvieron las siguientes propiedades técnicas de barniz en capas con un grosor de aproximadamente 70 µm:

ES 2 295 731 T3

Barniz transparente en polvo reticulado con

		Mezcla de ácidos policarboxílicos B1) (según la invención [a])	Ácido dodecanodioico (comparación [b])
5			
10	Tiempo de gelificación / [s] 160°C	69	83
	Nivelación (visual) ^{a)}	++	++
15	Dureza al impacto de un péndulo ^{b)}	170	171
20	Brillo ^{c)}		
	20°	81,8	76,8
	60°	91,5	90,3
	85°	99,4	96,0
	Amarillamiento ^{d)} Δb	0,36	0,33
25	Ensayo de acetona ^{e)} CD	50	50
	Valoración	0	0

^{a)} Valoración: ++ muy bueno, + bueno, 0 regular, - malo

^{b)} Dureza al impacto de un péndulo según König (DIN 53157)

^{c)} Brillo = brillo según Gardner; ángulo de reflexión de 20°, 60° y 85°

^{d)} Valor b del fondo: -4,27

^{e)} CD = número de carreras dobles con tapón de algodón empapado

Valoración: 0 = película intacta

1 = superficie de la película reblandecida

2 = película hinchada hasta el sustrato

3 = película disuelta

m = mate (pérdida del brillo)

La comparación demuestra que el barniz en polvo de acuerdo con la invención, que contiene un componente reticulante basado en los económicos ácidos dicarboxílicos ácido adípico y ácido sebácico, presenta una reactividad mayor que el barniz reticulado con ácido dodecanodioico y se caracteriza por un mayor brillo.

Para comprobar la estabilidad al almacenamiento se almacenaron muestras de ambos barnices en polvo a una temperatura de 40°C y se ensayó su susceptibilidad de corrimiento a intervalos regulares. Ambos polvos estaban inalterados después de almacenarlos durante 14 días y no se observaron grumos.

Ejemplos 2 a 7 (De acuerdo con la invención) y 8 a 10 (comparación)

Se prepararon barnices transparentes en polvo según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, partiendo del poliacrilato con contenido en grupos glicidilo Almatex® PD 7610 descrito en el ejemplo 1 y las mezclas de ácidos policarboxílicos B2) a B6). El barniz en polvo del ejemplo 7 equivale en su composición bruta al barniz en polvo del ejemplo 2. Los ácidos dicarboxílicos que formaban la mezcla reticulante, sin embargo, no se añadieron a la formulación en forma previamente mezclada sino como componentes individuales.

Como comparación se prepararon de forma análoga barnices en polvo que contenían en cada caso sólo un único ácido dicarboxílico como reticulante.

Todos los barnices en polvo se proyectaron con una pistola con recipiente ESB a una alta tensión de 70 KV sobre chapas de acero desengrasadas y se endurecieron durante 30 min a 145°C. La siguiente tabla muestra las composiciones (partes en peso) de los barnices en polvo, así como los datos técnicos de barniz de los revestimientos obtenidos a partir de ellos (valoración igual que en el ejemplo 1).

ES 2 295 731 T3

Los ejemplos demuestran que los barnices en polvo 2 a 7 de acuerdo con la invención, preparados usando mezclas de ácidos policarboxílicos, proporcionan revestimientos que se caracterizan por un mayor brillo en comparación con los barnices en polvo endurecidos con ácidos dicarboxílicos puros (1[b] y 8 a 10).

- 5 Para comprobar la estabilidad al almacenamiento se almacenaron muestras de los barnices en polvo 2 a 10 a una temperatura de 40°C como se ha descrito en el ejemplo 1. Todos los barnices en polvo permanecieron susceptibles de corrimiento durante 14 días, a excepción del barniz en polvo del ejemplo comparativo 9, que formó aglomerados ya al cabo de 1 día.

10	Ejemplo	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Almatex® PD 7610	83,6	83,4	82,8	83,7	83,5	83,5	86,9	84,1	83,1
15	Mezcla de ácidos policarboxílicos B2)	14,8	-	-	-	-	-	-	-	-
20	B3)	-	15,0	-	-	-	-	-	-	-
	B4)	-	-	15,6	-	-	-	-	-	-
	B5)	-	-	-	14,7	-	-	-	-	-
25	B6)	-	-	-	-	14,9	-	-	-	-
	Ácido adípico	-	-	-	-	-	-	11,5	-	-
	Ácido acelaico	-	-	-	-	-	11,9	-	14,3	-
30	Ácido sebácico	-	-	-	-	-	3,0	-	-	15,3
	Worlée® Add 101	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
35	Benzoína	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Palmitato de estaño(II)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
40	Tiempo de gelificación 160°C [s]	71	74	67	62	66	76	50	79	81
45	Grosor de capa [µm]	62-72	52-74	73-78	53-56	63-70	69-78	53-65	59-73	66-71
	Dureza al impacto de un péndulo [s]	171	172	174	174	174	170	177	165	167
50	Nivelación (visual)	++	++	++	++	++	++	-	++	++
55	Brillo 20°	82,2	84,2	79,5	82,7	83,1	79,1	63,5	74,8	73,8
	60°	91,4	91,6	91,5	91,7	91,6	89,8	81,2	85,7	83,3
	85°	100,0	101,1	97,8	99,3	99,5	98,8	90,1	95,0	95,6
60	Amarillamiento Δb	0,28	0,31	0,30	0,35	0,32	0,30	0,30	0,56	0,33
	Ensayo de CD	50	50	50	50	50	50	50	50	50
65	acetona									
	Valoración	0	0	0	0	0	0	0	0	0

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de ácidos policarboxílicos que son sólidas por debajo de 40°C y líquidas por encima de 160°C, componiéndose estas mezclas de al menos dos ácidos policarboxílicos con hasta 20 átomos de carbono que se funden respectivamente a más de 95°C y en al menos 5% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más bajo y en al menos 10% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más alto de todos los ácidos policarboxílicos presentes en la mezcla en al menos 5% en peso.
2. Mezclas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque se componen en al menos 10% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más bajo y en al menos 20% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más alto de todos los ácidos policarboxílicos presentes en la mezcla en al menos 5% en peso.
3. Mezclas según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque se componen en al menos 15% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más bajo y en al menos 25% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más alto de todos los ácidos policarboxílicos presentes en la mezcla en al menos 5% en peso.
4. Barniz en polvo termoendurecible que contiene
 - A) un componente aglutinante que presenta grupos reactivos frente a grupos carboxilo y
 - B) como componente reticulante una mezcla presente en estado sólido por debajo de 40°C y en estado líquido por encima de 160°C, formada por al menos dos ácidos policarboxílicos con hasta 20 átomos de carbono que se funden respectivamente a más de 95°C y compuesta en al menos 5% en peso por el ácido policarboxílico con el punto de fusión más bajo y en al menos 10% en peso por el ácido policarboxílico con el punto de fusión más alto de todos los ácidos policarboxílicos presentes en la mezcla en al menos 5% en peso,así como dado el caso
 - C) otros coadyuvantes y aditivos conocidos en la tecnología de los barnices en polvo,con la condición de que los componentes A) y B) estén presentes en unas relaciones cuantitativas tales que a cada grupo reactivo frente a grupos carboxilo del componente A) le correspondan entre 0,7 y 1,5 grupos carboxilo del componente B).
5. Barniz en polvo según la reivindicación 4, **caracterizado** porque como componente aglutinante A) se usa una resina de poliácrlato epoxifuncional.
6. Barniz en polvo según la reivindicación 4, **caracterizado** porque como componente reticulante B) se usa una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos que se compone en al menos 10% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más bajo y en al menos 20% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más alto de todos los ácidos policarboxílicos presentes en la mezcla en al menos 5% en peso.
7. Barniz en polvo según la reivindicación 4, **caracterizado** porque como componente reticulante B) se usa una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos que se compone en al menos 15% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más bajo y en al menos 25% en peso del ácido policarboxílico con el punto de fusión más alto de todos los ácidos policarboxílicos presentes en la mezcla en al menos 5% en peso.
8. Barniz en polvo según la reivindicación 4, **caracterizado** porque como componente reticulante B) se usa una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos con 4 a 20 átomos de carbono.
9. Barniz en polvo según la reivindicación 4, **caracterizado** porque como componente reticulante B) se usa una mezcla de al menos dos ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales con 5 a 12 átomos de carbono.
10. Barniz en polvo según la reivindicación 4, **caracterizado** porque como componente reticulante B) se usa una mezcla de al menos tres ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales con 5 a 12 átomos de carbono.
11. Barniz en polvo según la reivindicación 4, **caracterizado** porque como componente reticulante B) se usa una mezcla de ácidos policarboxílicos que se mezcla previamente de forma homogénea en un paso previo a la preparación del barniz en polvo.
12. Uso de los barnices en polvo según la reivindicación 4 para el revestimiento de cualquier sustrato.
13. Uso del barniz en polvo según la reivindicación 4 para la preparación de barnices transparentes para automóviles.
14. Sustratos revestidos con los barnices en polvo según la reivindicación 4.