



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 330 763**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/22** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**C09D 175/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05739645 .9**  
96 Fecha de presentación : **02.04.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1735364**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.12.2006**

54 Título: **Barniz de poliuretano en polvo exento de productos de disociación con una baja temperatura de secado al horno.**

30 Prioridad: **02.04.2004 DE 10 2004 017 005**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.12.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.12.2009**

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

72 Inventor/es: **Rawlins, James;**  
**Grahl, Michael;**  
**Greszta-Franz, Dorota;**  
**Laas, Hans-Josef y**  
**Halpaap, Reinhard**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 330 763 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).

# ES 2 330 763 T3

## DESCRIPCIÓN

Barniz de poliuretano en polvo exento de productos de disociación con una baja temperatura de secado al horno.

5 En los últimos años, bajo la presión de una legislación medioambiental cada vez más estricta, ha aumentado la importancia del desarrollo de barnices en polvo, además de los barnices altos sólidos y los sistemas de revestimiento acuosos. Los barnices en polvo no liberan ningún tipo de disolventes nocivos durante la aplicación, se pueden procesar con un alto grado de aprovechamiento del material y, por lo tanto, se consideran especialmente filoambientales y rentables.

10 Con los barnices en polvo basados en poliuretano y endurecibles por calor se pueden preparar revestimientos de muy alta calidad y especialmente sólidos a la luz y resistentes a la intemperie. Los barnices de poliuretano (PUR) en polvo establecidos actualmente en el mercado se componen generalmente de poliésteres sólidos que se endurecen con poliisocianatos sólidos bloqueados alifáticos o, normalmente, cicloalifáticos. Estos sistemas, sin embargo, presentan el inconveniente de que durante la reticulación térmica se disocian los compuestos usados como agentes bloqueantes, y la mayoría de ellos se escapa. Por motivos mecánicos, así como por motivos ecológicos y de higiene laboral, han de tomarse medidas especiales durante su procesamiento para la purificación del aire de escape y/o la recuperación del agente bloqueante.

20 Una posibilidad para evitar la emisión de agentes bloqueantes la constituyen los agentes reticulantes de barnices de PUR en polvo conocidos que presentan grupos uretodiona (por ejemplo, los documentos DE-A 2312391, DE-A 2420475, EP-A 0045994, EP-A 0045996, EP-A 0045998, EP-A 0639598 o EP-A 0669353). Como principio de reticulación se aprovecha en estos productos la retrodisociación térmica de los grupos uretodiona en grupos isocianato libres y su reacción con el aglutinante hidroxifuncional. Sin embargo, en la práctica, los agentes reticulantes de uretodiona para barnices en polvo se han usado poco hasta ahora. La razón de ello reside en la reactividad comparablemente baja de los grupos isocianato bloqueados internamente, que requiere en general temperaturas de secado al horno de al menos 160°C.

30 Aunque se sabe que la disociación de los grupos uretodiona se inicia ya notablemente a partir de aproximadamente 100°C, en especial en presencia de reactivos con contenido en grupos hidroxilo, la reacción todavía transcurre tan despacio en este intervalo de temperaturas, que para el endurecimiento completo de las películas de barniz se necesitan tiempos de varias horas, lo que resulta poco realista para el uso práctico. Si bien en los documentos DE-A 2420475, DE-A 2502934 o EP-A 0639598 se mencionan como condiciones de secado al horno posibles para los sistemas de barniz en polvo con contenido en grupos uretodiona temperaturas de 110°C, en el documento DE-A 2312391 incluso temperaturas de 90°C, los ejemplos de realización descritos en concreto muestran que con los barnices en polvo descritos en estas publicaciones sólo se pueden obtener revestimientos suficientemente reticulados en un tiempo de secado al horno práctico de, como máximo, 30 min a partir de temperaturas de 150 a 160°C. En estas publicaciones no se da a conocer de qué manera se pueden proporcionar barnices en polvo que realmente ya se puedan endurecer por completo a temperaturas inferiores a 150°C o 160°C a una escala industrial útil.

40 Se ha intentado acelerar el endurecimiento de los barnices de PUR en polvo reticulantes con uretodiona mediante la cointilización de catalizadores adecuados. Con este fin se han propuesto ya diferentes compuestos, por ejemplo los catalizadores organometálicos conocidos en la química del poliuretano, tales como acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilcaproato de estaño(II), laurato de estaño(II), diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño (por ejemplo en los documentos EP-A 0045994, EP-A 0045998, EP-A 0601079, WO 91/07452 o DE-A 2420475), cloruro de hierro(III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc y glicolato de molibdeno, aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano y N,N'-dimetilpiperazina (por ejemplo en el documento EP-A 0639598), o amidinas N,N,N'-trisustituidas, en especial amidinas bicíclicas tales como 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) (por ejemplo en el documento EP-A 0803524).

55 Entre estos catalizadores, las amidinas bicíclicas mencionadas permiten usar las temperaturas de secado al horno más bajas. Al mismo tiempo sin embargo, conducen durante el secado al horno a un amarilleo inaceptablemente alto para muchos campos de aplicación. Por este motivo, los sistemas de uretodiona catalizados por amidinas hasta ahora no se han podido imponer en el mercado. Actualmente se usan en la práctica generalmente ácidos de Lewis, en especial compuestos organoestánicos del tipo mencionado, como catalizadores. Éstos permiten la formulación de barnices de uretodiona en polvo sin agentes bloqueantes que reaccionan de forma segura y reproducible en un plazo de, por ejemplo, 30 min a una temperatura de 150°C o, si se desean ciclos de menor duración, en un plazo de, por ejemplo, 15 min a 180°C para dar revestimientos estables al amarilleo con una buena resistencia a disolventes y elasticidad.

60 Unas formulaciones de barniz en polvo muy especiales y complejas permiten además reducir adicionalmente la temperatura de secado al horno.

65 Según lo expuesto en el documento EP-B 1137689, los catalizadores basados en ácidos de Lewis, como, por ejemplo, los compuestos de estaño o de cinc antes mencionados, son inhibidos por grupos ácidos, por ejemplo por grupos carboxilo. Por lo tanto, sólo pueden desplegar su actividad catalítica completa en un sistema de barniz de uretodiona en polvo si el aglutinante hidroxifuncional usado carece de grupos carboxilo. Por esta razón se añade a los barnices en polvo descritos en esta publicación, que se componen de aglutinantes hidroxifuncionales habituales,

## ES 2 330 763 T3

agentes reticulantes que contienen grupos uretodiona y catalizadores especiales basados en ácidos de Lewis, una cantidad suficiente de un agente reactivo frente a grupos carboxilo, por ejemplo un epóxido, para hacer reaccionar de la forma más completa posible los grupos carboxilo aún presentes, dado el caso, en el aglutinante y eliminarlos de este modo del sistema. De esta manera se puede incrementar la reactividad de los polvos de poliuretano hasta tal punto, que el endurecimiento se inicie ya a partir de una temperatura de aproximadamente 120°C.

La mayor reactividad de los barnices en polvo catalizados sin ácido se demuestra en los ejemplos de realización del documento EP-B 1137689 exclusivamente mediante análisis de TLC. No se dan a conocer resultados de análisis técnicos de barnices. Los ensayos realizados por los autores con formulaciones de barniz en polvo reales confirman que en las condiciones mencionadas en el documento EP-B 1137689, es decir, usando polioles con índices de ácido bajos de, como máximo, 5 mg de KOH/g y añadiendo una cantidad correspondiente de un epóxido, ya se pueden obtener revestimientos reticulados a partir de temperaturas de 120°C. Éstos, sin embargo, muestran un comportamiento de nivelación totalmente insuficiente, lo que se refleja en una marcada estructura superficial y un brillo deficiente.

La posibilidad de aumentar la reactividad de los barnices de uretodiona en polvo catalizados con ácidos de Lewis mediante la eliminación de los grupos carboxilo residuales inhibidores de la resina de poliéster por reacción con un epóxido también se discute en "Metaloberfläche", colección 55 (2001) 6, págs. 52-54. En esta publicación se indica igualmente que se pueden obtener películas de barniz completamente endurecidas a una temperatura de 130°C y un tiempo de secado al horno de 30 min mediante el uso de resinas y endurecedores de barnices en polvo comerciales, pero muestran un mal comportamiento de nivelación. La nivelación insuficiente se debe al uso de materias primas comerciales que se han desarrollado especialmente para temperaturas de secado al horno superiores a 160°C y que, por lo tanto, no son adecuadas de forma óptima para aplicaciones a temperaturas bajas.

El objetivo de la presente invención era, pues, proporcionar nuevos barnices de PUR en polvo exentos de agentes separadores y basados en componentes aglutinantes comerciales fácilmente disponibles, que se endurecieran a temperaturas de secado al horno tan bajas y/o en un tiempo de secado correspondientemente corto como los sistemas del documento EP-B 1137689 y proporcionarían películas de barniz completamente reticuladas que, pese a la alta reactividad, mostrasen muy buenas propiedades superficiales, especialmente una excelente nivelación.

Este objetivo se ha podido alcanzar ahora proporcionando barnices de uretodiona en polvo catalizados con cinc y basados en aglutinantes con un contenido mínimo definido en grupos carboxilo.

La presente invención se basa en la sorprendente observación de que con los barnices de PUR en polvo exentos de agentes separadores, compuestos por agentes reticulantes de uretodiona para barnices en polvo, aglutinantes hidroxifuncionales habituales, catalizadores de cinc y una cantidad al menos equimolar, respecto a los grupos carboxilo presentes en el sistema, de un compuesto reactivo frente a grupos carboxilo, se pueden obtener ya a partir de temperaturas de 110°C revestimientos elásticos y resistentes a disolventes con una excelente nivelación si como aglutinante se usan polioles para barnices en polvo con índices de ácido de al menos 6 mg de KOH/g, es decir, con contenidos residuales comparablemente altos en grupos carboxilo, mientras que el uso de aglutinantes pobres o exentos de carboxilo producen, en las mismas condiciones, los considerables problemas de nivelación antes descritos. Aunque la presencia de grupos carboxilo reduce la actividad catalítica de los ácidos de Lewis sobre la reticulación por uretodiona y el contenido en grupos carboxilo ejerce, por lo tanto, una influencia considerable sobre la reactividad y, con ello, sobre la temperatura de reticulación, los aglutinantes para barnices en polvo descritos en el documento EP-B 1137689 están definidos exclusivamente por su contenido en grupos OH. No se encuentran datos acerca de los contenidos máximos permitidos ni de los contenidos mínimos necesarios de grupos carboxilo en el sistema de reacción. Los ejemplos de realización describen como componentes aglutinantes únicamente un poliéster con un índice de ácido  $\leq 5$  mg de KOH/g, así como una poliolcaprolactona prácticamente exenta de ácido, por lo que sugieren el uso de aglutinantes con un índice de ácido lo más bajo posible.

El objeto de la presente invención es un barniz de poliuretano en polvo que contiene

A) un componente aglutinante hidroxifuncional presente en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 130°C, con un contenido en grupos carboxilo (calculado como COOH; peso molecular = 45) de 0,5 a 2,0% en peso, compuesto por

A1) al menos un poliol polimérico con un índice de OH de 15 a 200 mg de KOH/g y un peso molecular medio (que se puede calcular a partir de la funcionalidad y el contenido en hidroxilo o determinar mediante cromatografía de exclusión molecular) de 400 a 10.000,

y, dado el caso,

A2) al menos un componente que presenta al menos un grupo carboxilo,

B) un compuesto de poliadición presente en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 125°C que presenta grupos uretodiona y, dado el caso, grupos isocianato libres y está basado en diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos,

C) al menos un compuesto de cinc como catalizador de endurecimiento,

## ES 2 330 763 T3

D) un componente que presenta grupos reactivos frente a grupos carboxilo con un peso molecular medio de 200 a 5.000,

y, dado el caso,

E) coadyuvantes y aditivos adicionales 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 por cada grupo hidroxilo del componente A) haya entre 0,8 y 2,2 grupos isocianato del componente B), entendiéndose por grupos isocianato del componente B) la suma entre los grupos isocianato presentes en forma dimérica (grupos uretodiona) y los grupos isocianato libres, los componentes A) y D) estén presentes en unas relaciones cuantitativas tales, que por cada grupo carboxilo del componente A) haya entre 0,8 y 2,0 grupos reactivos frente a grupos carboxilo del componente D), siendo la proporción de los componentes A2) y D) respecto a la cantidad total de los componentes A), B) y D) inferior al 10% en peso cuando se cutilizan ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos con 4 a 20 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos con 4 a 18 átomos de carbono como componente A2), y la proporción del componente C) ascienda, respecto a la cantidad total de los componentes A) a E), a entre 0,05 y 5% en peso.

El objeto de la invención es también el uso de este barniz en polvo para el revestimiento de cualquier sustrato termorresistente, es decir, de aquéllos que a las temperaturas de secado al horno no se alteran de manera no deseada física (propiedades mecánicas) o geométricamente (forma).

En el caso del componente A) contenido en los barnices en polvo según la invención se trata de un componente aglutinante hidroxifuncional con un contenido en grupos carboxilo (calculado como COOH; peso molecular = 45) de 0,5 a 2,0% en peso que está presente en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 130°C y se compone de al menos un poliol polimérico A1) y, dado el caso, al menos un componente A2) que presenta al menos un grupo carboxilo.

El componente aglutinante A) puede contener como polioles poliméricos A1) cualquier aglutinante con grupos hidroxilo conocido en la tecnología de los barnices en polvo, con un índice de OH de 15 a 200 mg de KOH/g, preferentemente de 25 a 150 mg de KOH/g, y un peso molecular medio (que se puede calcular a partir de la funcionalidad y el contenido en hidroxilo) de 400 a 10.000, preferentemente entre 1.000 y 5.000. Los componentes de poliol A1) pueden contener hasta 2,0% en peso, preferentemente hasta 1,6% en peso, con especial preferencia hasta 1,2% en peso, de grupos carboxilo.

Los aglutinantes de este tipo son, por ejemplo, poliésteres, poliacrilatos o poliuretanos con contenido en grupos hidroxilo, como los que se describen a modo de ejemplo en el documento EP-A 0045998 o EP-A 0254152 como aglutinantes para barnices en polvo, pero también cualquier mezcla de tales resinas.

En el caso del componente de poliol A1) se trata preferentemente de poliésteres con contenido en grupos hidroxilo cuya temperatura de reblandecimiento, determinada mediante el termoanálisis diferencial (DTA), se encuentra en el intervalo de temperaturas de 40 a 120°C, con especial preferencia en el intervalo de temperaturas de 45 a 110°C.

Dado el caso, el componente aglutinante A) de los barnices en polvo según la invención puede contener, además de los polioles A1), componentes carboxifuncionales A2).

En este caso se trata, por ejemplo, de cualquier ácido carboxílico mono- o polifuncional de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heteroaromática, que puede presentar hasta 20 átomos de carbono y, dado el caso, estar sustituido, por ejemplo con átomos de halógeno, y/o insaturado.

Los ácidos carboxílicos A2) adecuados son, por ejemplo, aquéllos que presentan un peso molecular comprendido en el intervalo de 46 a 370, como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pamélico, ácido subérico, ácido aceláico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico, ácido eicosanodioico, los ácidos ciclohexano-dicarboxílicos isoméricos, ácido maleico, ácido feniletanoico, ácido benzoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido trimelítico o los ácidos piridindicarboxílicos isoméricos.

También son adecuados los ácidos hidroxicarboxílicos, como, por ejemplo, ácido tartárico, ácido málico, ácido cítrico o ácido salicílico, los ácidos oxocarboxílicos, como, por ejemplo, ácido pirúvico o ácido acetoacético, y los ácidos carboxílicos insaturados, como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico o ácido cinámico.

Los componentes A2) igualmente adecuados son los polímeros carboxifuncionales, en particular los policarboxipoliésteres y policarboxipoliacrilatos conocidos como aglutinantes en la tecnología de los barnices en polvo, con

## ES 2 330 763 T3

índices de ácido comprendidos en el intervalo de 10 a 150 mg de KOH/g, preferentemente de 30 a 60 mg de KOH/g, como se describen a modo de ejemplo en el documento DE-A 19925543 desde la página 3, línea 62, hasta la página 4, línea 58.

5 Los componentes carboxifuncionales A2) especialmente adecuados son ácidos carboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos, mono- o polifuncionales saturados con 4 a 20 átomos de carbono que presentan un punto de fusión comprendido en el intervalo de 40 a 160°C, los policarboxipoliésteres mencionados o cualquier mezcla de tales componentes. Se prefieren muy especialmente los policarboxipoliésteres mencionados.

10 Los polioles poliméricos A1) y los componentes carboxifuncionales A2) que, dado el caso, se han de cutilizar se usan en los barnices en polvo según la invención en unas relaciones cuantitativas tales, que el componente aglutinante A) formado por A1) y, dado el caso, A2) presente entre 0,5 a 2,0% en peso, preferentemente de 0,6 a 1,6% en peso, con especial preferencia de 0,8 a 1,2% en peso, de grupos carboxilo. Esto significa que la cutilización de los componentes carboxifuncionales A2) es absolutamente necesaria cuando en los barnices en polvo según la invención se usan polioles poliméricos A1) que presentan menos de 0,5% en peso, preferentemente menos de 0,6% en peso, con especial preferencia menos de 0,8% en peso, de grupos carboxilo.

15 Por el documento EP-B 0744421 se sabe que los barnices en polvo que además de los aglutinantes hidroxifuncionales y los agentes reticulantes que presentan grupos uretodiona contienen adicionalmente ácidos dicarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos de bajo peso molecular, así como un componente reticulante que presenta grupos reactivos frente a grupos carboxilo, se endurecen dando lugar a películas de barniz completamente mates cuando la proporción de los ácidos di- y/o hidroxicarboxílicos y del componente reticulante reactivo frente a grupos carboxilo asciende, respecto al sistema aglutinante completo (sin coadyuvantes y aditivos), a al menos 10% en peso.

25 Para el barniz en polvo según la invención esto significa que cuando como componente A2) se cutilizan los ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos antes mencionados con 4 a 20 átomos de carbono y/o los ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos con 4 a 18 átomos de carbono, la proporción de los componentes A2) y D) debe ascender, respecto a la cantidad total de los componentes A), B) y D), a menos de 10% en peso, preferentemente a como máximo 9% en peso, con especial preferencia a como máximo 8% en peso, para obtener revestimientos brillantes.

30 En los barnices en polvo según la invención se combinan los aglutinantes hidroxifuncionales A) con un componente reticulante B) reactivo frente a grupos hidroxilo. En este caso se trata de compuestos de poliadición presentes en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 125°C que presentan grupos uretodiona y, dado el caso, grupos isocianato libres y están basados en diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, en particular de aquéllos que están basados en 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (isoforonadiisocianato, IPDI), 4,4'- y/o 4,2'-diisocianatodicyclohexilmetano, 1,3-diisocianato-2(4)-metilciclohexano o cualquier mezcla de estos diisocianatos.

35 La preparación de tales compuestos de poliadición por reacción de los poliisocianatos que presentan grupos uretodiona con compuestos difuncionales y, dado el caso, monofuncionales reactivos frente a grupos isocianato, en particular alcoholes difuncionales y, dado el caso, monofuncionales, es conocida en principio y se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 2420475, EP-A 0045996, EP-A 0045998, EP-A 0639598, EP-A 0669353, EP-A 1024158 o WO 04/005363. Los compuestos de poliadición con grupos uretodiona y, dado el caso, grupos isocianato libres que se consideran como componente B) presentan en general un contenido en grupos uretodiona (calculado como C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, peso molecular = 84) de 3 a 19% en peso y un contenido en grupos isocianato libres (calculado como NCO; peso molecular = 42) de 0 a 6,0% en peso. El punto de fusión o intervalo de fusión de estos compuestos se encuentra en general en el intervalo de temperaturas de 40 a 125°C.

45 Los compuestos de poliadición que presentan grupos uretodiona especialmente preferidos como componente B) son aquellos que presentan un contenido mínimo en grupos éster de ácido carboxílico (calculado como CO<sub>2</sub>; peso molecular = 44) y/o grupos carbonato (calculado como CO<sub>3</sub>; peso molecular = 60) de 1% en peso. Estos compuestos de poliadición que presentan grupos uretodiona especialmente preferidos también son conocidos. Su preparación se puede realizar, por ejemplo, como se describe en los documentos EP-A 0639598, EP-A 1024158, EP-B 1063251 o WO 04/005363.

55 El componente B) se usa en el barniz en polvo según la invención en cantidades tales que por cada grupo hidroxilo del componente aglutinante A) haya entre 0,8 y 2,2, preferentemente entre 1,0 y 2,0, con especial preferencia entre 1,2 y 1,8, grupos isocianato del componente B), entendiéndose por grupos isocianato del componente B) la suma de los grupos isocianato presentes en forma dimérica (grupos uretodiona) y los grupos isocianato libres.

60 Para acelerar el endurecimiento los barnices en polvo según la invención contienen al menos un compuesto de cinc C) como catalizador del endurecimiento. Los catalizadores C) adecuados son todo tipo de compuestos de cinc inorgánicos u orgánicos, como, por ejemplo, óxido de cinc, sulfuro de cinc, carbonato de cinc, fluoruro de cinc, cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, fosfato de cinc, borato de cinc, titanato de cinc, hexafluorosilicato de cinc, sulfito de cinc, sulfato de cinc, nitrato de cinc, tetrafluoroborato de cinc, acetato de cinc, octoato de cinc, ciclohexanobutirato de cinc, laurato de cinc, palmitato de cinc, estearato de cinc, behenato de cinc, citrato de cinc, gluconato de cinc, acetilacetato de cinc, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de cinc, trifluoroacetato de cinc, trifluorometanosulfonato de cinc y dimetilditiocarbamato de cinc o cualquier mezcla de tales compuestos.

## ES 2 330 763 T3

El catalizador C) preferido es acetilacetato de cinc.

Los catalizadores de cinc C) se usan en los barnices en polvo según la invención en una cantidad de 0,05 a 5% en peso, preferentemente de 0,1 a 3% en peso, respecto a la cantidad total de los componentes A) a E).

En el caso del componente D) contenido en los barnices en polvo según la invención se trata de compuestos que presentan grupos reactivos frente a grupos carboxilo, con un peso molecular medio de 200 a 5.000, preferentemente de 200 a 2.000, con especial preferencia de 250 a 1.000, como los que se usan en general en la tecnología de los barnices en polvo como componentes reticulantes para aglutinantes con contenido en grupos carboxilo de barnices en polvo.

Los componentes D) adecuados son, por ejemplo, los poliepóxidos conocidos en sí, tales como triglicidilisocianurato (TGIC) y triglicidilurazol o sus oligómeros, éteres glicídicos como, por ejemplo, los que están basados en bisfenol A, copolímeros con funciones glicídico como, por ejemplo, los metacrilatos de glicidilo conocidos (resinas GMA), pero también ésteres glicídicos como, por ejemplo, los del ácido ftálico, del ácido tereftálico, del ácido trimelítico, de los ácidos tetrahidro- y hexahidroftálico, o cualquier mezcla de tales poliepóxidos.

También son componentes D) adecuados, por ejemplo, los compuestos que presentan grupos  $\beta$ -hidroxialquilamido, como los que se describen en el documento EP-A 0322834 como componentes reticulantes para poliésteres con contenido en grupos carboxilo. La preparación de tales  $\beta$ -hidroxialquilamidas se lleva a cabo en general mediante la reacción catalizada por bases de ésteres de ácidos policarboxílicos orgánicos con  $\beta$ -hidroxialquilaminas a temperaturas de hasta 200°C y bajo la eliminación destilativa simultánea del alcohol generado.

En los barnices en polvo según la invención se usan preferentemente como componente D) éster diglicídico del ácido tereftálico, éster triglicídico del ácido trimelítico, TGIC o  $\beta$ -hidroxialquilamidas basadas en ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados con 4 a 12 átomos de carbono en la parte correspondiente al ácido dicarboxílico, o cualquier mezcla de estos compuestos. El componente D) se compone con especial preferencia de mezclas de 70 a 82% en peso de éster diglicídico del ácido tereftálico y de 18 a 30% en peso de éster triglicídico del ácido trimelítico.

El componente D) se usa en el barniz en polvo según la invención en cantidades tales, que por cada grupo carboxilo del componente A) haya una cantidad al menos equimolar de grupos reactivos frente a grupos carboxilo del componente D), de manera que la relación entre grupos reactivos frente a grupos carboxilo y grupos carboxilo asciende en los barnices en polvo según la invención a entre 1,0 y 1,5, preferentemente de 1,0 a 1,3.

El barniz en polvo según la invención puede contener, dado el caso, coadyuvantes y aditivos E) adicionales conocidos en la tecnología de los barnices en polvo.

En este caso se trata, por ejemplo, de catalizadores habituales para poliuretano, como, por ejemplo, tri(etilacetato) de aluminio, hexanoato de estaño(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 dibutilestano(IV), dicloruro de dibutilestano(IV), diacetato de dibutilestano(IV), dimaleato de dibutilestano(IV), dilaurato de dibutilestano(II), diacetato de dioctilestano(IV), glicolato de molibdeno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, o de cualquier mezcla de tales catalizadores.

Otra clase de catalizadores que, dado el caso, se han de utilizar son los compuestos habituales conocidos en la bibliografía que son adecuados para acelerar la reacción de los grupos carboxilo del componente A) con los grupos reactivos frente a grupos carboxilo del componente D), por ejemplo las sales de amonio 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, las sales de fosfonio como, por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro de tetrabutilfosfonio, cloruro, bromuro o yoduro de tetraetilfosfonio, bromuro de tetrametilfosfonio, bromuro de octadeciltributylfosfonio, bromuro de hexadeciltributylfosfonio, los catalizadores con estructura 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, o las 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.

Los catalizadores E) preferidos que, dado el caso, se han de utilizar son las sales de amonio y de fosfonio del tipo antes mencionado.

En caso de usarlos, estos catalizadores E) adicionales se usan en una cantidad de hasta 4% en peso, preferentemente de hasta 2,4% en peso, respecto a la cantidad total de los componentes A) a E), con la condición de que la cantidad total de todos los catalizadores C) y, dado el caso, E) contenidos en el barniz en polvo ascienda a entre 0,05% y 5% en peso, preferentemente a entre 0,1 y 3% en peso, ascendiendo la proporción de los catalizadores de cinc C) respecto a esta cantidad total de C) y E) a al menos 20% en peso.

Otros coadyuvantes y aditivos E) que, dado el caso, se han de utilizar son, por ejemplo, agentes de nivelación como, por ejemplo, poli(acrilato de butilo) o los que están basados en polisiliconas, productos antisolares como, por ejemplo, aminas estéricamente impedidas, absorbentes de UV como, por ejemplo, benzotriazoles o benzofenonas, pigmentos como, por ejemplo, dióxido de titanio, o también estabilizadores del color para evitar el riesgo del amarilleo

## ES 2 330 763 T3

por sobrecocción, como, por ejemplo, fosfitos de triálquilo y/o de triarilo que, dado el caso, presentan sustituyentes inertes, tales como fosfito de trietilo, fosfito de triisodécilo, fosfito de trifenilo o fosfito de trisnonilfenilo.

Para la preparación del barniz en polvo acabado se mezclan íntimamente los componentes A), B), C), D) y, dado el caso, E) y a continuación se combinan en la masa fundida para dar un material homogéneo. Esto se puede llevar a cabo en equipos adecuados, por ejemplo en amasadoras calentables, pero preferentemente por extrusión en masa fundida, en la que la temperatura de extrusión se elige generalmente de tal manera, que actúen sobre la mezcla las fuerzas de cizallamiento máximas. Sin embargo, para evitar una reticulación prematura del barniz en polvo no debe superarse el límite superior de temperaturas de 110°C.

El orden de combinación de los componentes individuales A) a E) se puede elegir bastante libremente en este procedimiento.

Un modo de preparación de un barniz en polvo acabado igualmente preferido en el sentido de la presente invención consiste también, por ejemplo, en mezclar íntimamente, en un primer paso, sólo una parte de los componentes individuales, por ejemplo sólo los componentes A) y C) o los componentes B) y C) o, por ejemplo, los componentes A), C) y D), en masa fundida, preferentemente durante o inmediatamente después de la preparación de los componentes A) o B), añadir en un momento posterior, en un segundo paso, los demás componentes al material homogéneo resultante estable al almacenamiento, compuesto por los componentes A) y C) o B) y C) o por los componentes A), C) y D), y extruir todo junto. En este modo de preparación del barniz en polvo también es posible, en el caso de coutilizar un componente A2) que presenta grupos carboxilo como parte del componente aglutinante A), mezclar previamente los componentes individuales, es decir, el polioli polimérico A1) y el componente A2) que presenta grupos carboxilo, independientemente con otros componentes del barniz en polvo y combinarlos posteriormente, durante la extrusión conjunta de todos los componentes individuales, dado el caso mezclados previamente, para dar el componente aglutinante A). Asimismo es posible formular cualquier concentrado (mezcla básica) de los componentes de la fórmula, por ejemplo de los catalizadores C) y/o de los componentes reticulantes D) y/o de coadyuvantes y aditivos E) adicionales, en una parte del componente aglutinante A) y añadirlo después durante la preparación del barniz en polvo a los demás componentes para dar un barniz en polvo según la invención.

Independientemente del procedimiento seleccionado, las relaciones cuantitativas de los componentes individuales A), B), C) y D) se eligen por lo demás de tal manera que, como ya se ha expuesto anteriormente, por cada grupo hidroxilo del componente aglutinante A) haya entre 0,8 y 2,2, preferentemente entre 1,0 y 2,0, con especial preferencia entre 1,2 y 1,8, grupos isocianato del componente B), entendiéndose por grupos isocianato del componente B) la suma entre los grupos isocianato presentes en forma dimérica (grupos uretodiona) y los grupos isocianato libres, por cada grupo carboxilo del componente A) haya entre 0,8 y 2,0, preferentemente entre 1,0 y 1,5, con especial preferencia entre 1,0 y 1,3, grupos reactivos frente a grupos carboxilo del componente D) y, en caso de coutilizar como componente A2) ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos con 4 a 20 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos con 4 a 18 átomos de carbono, la proporción de los componentes A2) y D) sea, respecto a la cantidad total de los componentes A), B) y D), inferior a 10% en peso, preferentemente como máximo 9% en peso, con especial preferencia como máximo 8% en peso. Los grupos hidroxilo contenidos, dado el caso, adicionalmente en los componentes B) y/o D) no se tienen en cuenta a la hora de elegir las relaciones cuantitativas de los componentes individuales. La relación de equivalentes NCO/OH mencionada se refiere exclusivamente a la relación cuantitativa entre el componente A) y el componente B).

Una vez enfriada a temperatura ambiente y sometida a una fragmentación previa adecuada, por ejemplo por picado o trituración, la masa extruida se muele para dar un barniz en polvo y se eliminan por tamizado las proporciones de grano superiores al tamaño de grano deseado, por ejemplo superiores a 0,1 mm.

Las formulaciones de barniz en polvo así preparadas se pueden aplicar sobre los sustratos que se han de recubrir mediante los procedimientos de aplicación de polvo habituales, por ejemplo por proyección electrostática de polvo o sinterizado en lecho fluidizado. El endurecimiento de los recubrimientos se lleva a cabo por calentamiento a temperaturas de 100 a 220°C, pero preferentemente a temperaturas bajas para los barnices de poliuretano en polvo, de 110 a 160°C, con especial preferencia a temperaturas de 120 a 150°C, por ejemplo durante un periodo de tiempo de aproximadamente 5 a 60 minutos.

Los barnices de PUR en polvo exentos de agentes separadores según la invención, que como aglutinante contienen polioles para barnices en polvo con altos contenidos residuales en grupos carboxilo, de al menos 0,5% en peso, proporcionan ya a partir de temperaturas de secado al horno de 100°C revestimientos duros, elásticos y resistentes a disolventes y a agentes químicos que, pese a la baja temperatura de secado al horno, se caracterizan por excelentes propiedades ópticas, en especial por una muy buena nivelación y un alto brillo, mientras que los barnices en polvo con uretodiona proporcionan, usando aglutinantes pobres o exentos de carboxilo en las mismas condiciones, revestimientos con considerables defectos de nivelación y una marcada estructura superficial.

Según la invención se puede revestir cualquier sustrato termorresistente, como, por ejemplo, metales, vidrio, madera o plásticos termorresistentes.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención.

## ES 2 330 763 T3

### Ejemplos

Todos los datos en porcentaje, a excepción de los valores de brillo, se refieren a porcentajes en peso.

#### 5 *Compuestos de partida*

##### *Aglutinantes hidroxifuncionales A)*

##### Polioles A1)

10

A1-1) Poliéster con contenido en grupos hidroxilo preparado a partir de 47,3 partes en peso de ácido tereftálico, 44,6 partes en peso de neopentilglicol, 2,9 partes en peso de ácido adípico y 5,2 partes en peso de anhídrido del ácido trimelítico.

15

Índice de OH: 40 mg de KOH/g

Índice de ácido: 13 mg de KOH/g

20

Contenido en grupos carboxilo: 1,04%

Intervalo de fusión (DTA): 58 a 62°C

25

A1-2) Poliéster con contenido en grupos hidroxilo preparado a partir de 47,3 partes en peso de ácido tereftálico, 44,6 partes en peso de neopentilglicol, 2,9 partes en peso de ácido adípico y 5,2 partes en peso de anhídrido del ácido trimelítico.

30

Índice de OH: 40 mg de KOH/g

Índice de ácido: 2 mg de KOH/g

Contenido en grupos carboxilo: 0,16%

35

Intervalo de fusión (DTA): 57 a 62°C

40

A1-3) Poliéster con contenido en grupos hidroxilo preparado a partir de 45,8 partes en peso de ácido tereftálico, 37,5 partes en peso de neopentilglicol, 4,6 partes en peso de 1,6-hexanodiol, 0,7 partes en peso de trimetilolpropano y 11,4 partes en peso de ácido isoftálico.

45

Índice de OH: 20 mg de KOH/g

Índice de ácido: 7 mg de KOH/g

Contenido en grupos carboxilo: 0,56%

Intervalo de fusión (DTA): 55 a 60°C

50

A1-4) Poliéster con contenido en grupos hidroxilo preparado a partir de 53,5 partes en peso de ácido tereftálico, 41,2 partes en peso de neopentilglicol, 2,8 partes en peso de 1,6-hexanodiol y 2,5 partes en peso de ácido isoftálico.

55

Índice de OH: 23 mg de KOH/g

Índice de ácido: 1 mg de KOH/g

60

Contenido en grupos carboxilo: 0,08%

Intervalo de fusión (DTA): 59 a 64°C

65

## ES 2 330 763 T3

*Componente A2) que presenta grupos carboxilo*

A2-1) Ácido dodecanodioico, índice de ácido: 487 mg de KOH/g, punto de fusión 128°C

5 A2-2) Poliéster con contenido en grupos carboxilo preparado a partir de 47,4 partes en peso de ácido tereftálico, 15,4 partes en peso de ácido isoftálico, 32,7 partes en peso de neopentilglicol, 4,1 partes en peso de hexanodiol y 0,4 partes en peso de trimetilolpropano.

10 Índice de ácido: 35 mg de KOH/g

Contenido en grupos carboxilo: 2,81%

Índice de OH: 3 mg de KOH/g

15 Intervalo de fusión (DTA): 55 a 65°C

*Compuestos de poliadición B) con contenido en grupos uretodiona*

20 *Componente B1) que presenta grupos uretodiona (según el documento EP-A 0639598)*

a) *Preparación de un diol que presenta grupos éster*

25 Se mezclan a temperatura ambiente y bajo una atmósfera de nitrógeno 901 g de 1,4-butanodiol y 1.712 g de  $\epsilon$ -caprolactona, se añaden 0,3 g de octoato de estaño(II) y a continuación se calienta durante 5 horas a 160°C. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente se obtiene un producto líquido incoloro con los siguientes datos característicos:

30	Viscosidad (23°C):	1	80 mPas
	Índice de OH:		416 mg de KOH/g
	Caprolactona libre:		0,2%
35	Peso molecular medio		
	(calc. a partir del índice de OH):	269	
	Contenido en grupos éster (calc.):	25,3%	

40

b) *Preparación del componente B1) que presenta grupos éster y grupos uretodiona*

45 Se calientan a 80°C bajo nitrógeno seco 1.000 g (4,05 equiv.) de un poliisocianato con contenido en grupos uretodiona basado en 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (IPDI), con un contenido en grupos isocianato libres del 17,0% y un contenido en grupos uretodiona (determinado por titulación en caliente) del 20,7%. A continuación se añade en un plazo de 30 min una mezcla de 436 g (3,24 equiv.) del diol que presenta grupos éster de a) y 105 g (0,81 equiv.) de 2-etil-1-hexanol y se agita a una temperatura de reacción máxima de 105°C hasta que el contenido de NCO en la mezcla de reacción haya bajado, después de aproximadamente 2 h, a un valor de 0,4%.

50

La masa fundida se vierte sobre una chapa para que se enfríe y se obtiene una resina sólida prácticamente incolora con los siguientes datos característicos:

55	Contenido en NCO:	0,4%
	Contenido en grupos uretodiona (calc.):	13,4%
	Contenido total de NCO (calc.)	13,8%
60	IPDI monomérico:	0,09%
	Punto de fusión:	80 a 82°C

65

## ES 2 330 763 T3

Componente B2) que presenta grupos uretodiona (según el documento EP-A 1024158)

a) Preparación de un diol que presenta grupos éster

5 Diol C2) que presenta grupos éster

Se mezclan a temperatura ambiente y bajo nitrógeno seco 761 g de 1,3-propanodiol y 1.712 g de  $\epsilon$ -caprolactona, se añaden 0,3 g de octoato de estaño(II) y a continuación se calienta durante 5 horas a 160°C. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente se obtiene un producto líquido incoloro con los siguientes datos característicos:

10

Viscosidad (23°C): 1 190 mPas

15

Índice de OH: 449 mg de KOH/g

Caprolactona libre: 0,3%

20

Peso molecular medio

(calc. a partir del índice de OH): 249

Contenido en grupos éster (calc.): 26,7%

25

b) Preparación del componente B2) que presenta grupos éster y grupos uretodiona

30

A 1.000 g (4,05 equiv.) del poliisocianato de IPDI con contenido en grupos uretodiona descrito en la preparación de B1) se añaden bajo nitrógeno seco 0,1 g de dilaurato de dibutilestano(IV) (DBTL) como catalizador y se calientan a 80°C. A continuación se añade en un plazo de 20 min una mezcla de 305 g (2,45 equiv.) del diol que presenta grupos éster de a) y 30,4 g (0,80 equiv.) de 1,3-propanodiol y se agita a una temperatura de reacción máxima de 115°C hasta que el contenido de NCO en la mezcla de reacción haya bajado, después de aproximadamente 15 min, a un valor de 2,7%.

35

La masa fundida se vierte sobre una chapa para que se enfríe y se obtiene una resina sólida prácticamente incolora con los siguientes datos característicos:

40

Contenido en NCO (encontr./ calc.): 2,7/2,5%

Contenido en grupos uretodiona (calc.): 15,5%

45

Contenido total de NCO (calc.) 18,0%

IPDI monomérico: 0,18%

Intervalo de fusión: 94 a 100°C

50

Catalizadores C)

55

C1) Acetilacetato de cinc

C2) Palmitato de cinc

60

C3) Acetato de cinc

C4) Óxido de cinc

65

## ES 2 330 763 T3

### Componentes D) reactivos frente a grupos carboxilo

D1) Araldit® PT 910, producto comercial de la empresa Huntsman Advanced Materials (Basilea, Suiza):

5 Mezcla de éster diglicídico del ácido tereftálico (70 a 82% en peso) y éster triglicídico del ácido trimelítico (18 a 30% en peso), equivalente de epóxido 150 g/equiv. de grupo epóxido.

### Ejemplo 1

10

(Según la invención y comparación)

Se mezclaron a conciencia

15

48,2 partes en peso del poliéster A1-1) con contenido en grupos hidroxilo y un contenido en grupos carboxilo del 1,0% con

20

16,0 partes en peso del compuesto de poliadición B1), correspondiente a una relación de equivalentes entre NCO total y OH de 1,5:1.

25

1,0 partes en peso del catalizador C1) (acetilacetato de cinc),

2,0 partes en peso del componente D1) (Araldit® PT 910), correspondiente a una relación de equivalentes entre grupos reactivos frente a grupos carboxilo y grupos carboxilo de 1,2:1,

y, como coadyuvantes y aditivos E), con

30

1,0 partes en peso de bromuro de tetrabutilamonio (catalizador adicional),

1,5 partes en peso de un agente de nivelación comercial (Resiflow® PV 88, empresa Worlee-Chemie, Hamburgo, Alemania),

35

0,3 partes en peso de benzoína y

30,0 partes en peso de un pigmento blanco (Kronos® 2160, empresa Kronos Titan, Leverkusen, Alemania)

40

y a continuación se homogeneizaron con la ayuda de una co-amasadora Buss, modelo PLK 46, a 150 rpm y una temperatura de carcasa de 40°C en la zona de entrada y en el eje, y de 80°C en la sección de procedimiento, alcanzándose temperaturas de 95 a 100°C en la masa. La masa fundida solidificada se molió y tamizó con la ayuda de un molino de bolas para separación por aire ACM II (empresa Hosokawa Mikropul) con un tamiz de 90 µm.

45

El tiempo de gelificación (determinado según la norma DIN 55 990, parte 8, punto 5.1) de este barniz en polvo según la invención ascendió a aproximadamente 50 s a 180°C.

Como comparación se preparó del mismo modo un barniz en polvo a partir de

50

49,5 partes en peso del poliéster A1-2) con contenido en grupos hidroxilo y pobre en grupos carboxilo (contenido en grupos carboxilo: 0,16%),

55

16,4 partes en peso del compuesto de poliadición B1),

1,0 partes en peso del catalizador C1) (acetilacetato de cinc),

0,3 partes en peso del componente D1) (Araldit® PT 910),

1,0 partes en peso de bromuro de tetrabutilamonio,

60

1,5 partes en peso del agente de nivelación Resiflow® PV 88,

0,3 partes en peso de benzoína y

65

30,0 partes en peso del pigmento blanco Kronos® 2160.

## ES 2 330 763 T3

La relación de equivalentes entre NCO total y OH se encontraba, como en el barniz en polvo según la invención antes descrito, en 1,5:1, y la relación de equivalentes entre grupos reactivos frente a grupos carboxilo y grupos carboxilo, igualmente en 1,2:1. El tiempo de gelificación de este barniz en polvo ascendió también a aproximadamente 50 s a 180°C.

Los dos 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 se endurecieron durante 30 min a una temperatura de 120°C, 130°C y 140°C, respectivamente. Con grosores de capa de aproximadamente 55 a 60  $\mu\text{m}$  se encontraron las siguientes propiedades técnicas del barniz:

	Barniz en polvo según la invención			Comparación		
	120°C	130°C	140°C	120°C	130°C	140°C
Temperatura de secado al horno						
Índice de embutición [mm] <sup>a)</sup>	7,0	> 9,0	> 9,0	7,0	> 9,0	> 9,0
Impacto [Nm] <sup>b)</sup>	2,26	> 9,04	> 9,04	2,26	> 9,04	> 9,04
Brillo <sup>c)</sup> (20° / 60°)	77/94	77/95	82/96	32/55	34/57	35/58
Nivelación, visual	muy buena	muy buena	muy buena	estructura a marcada	estructura a marcada	estructura a marcada
Resistencia a disolventes <sup>d)</sup>	50/0-1	50/0-1	50/0-1	50/0-1	50/0-1	50/0-1
a) según la norma DIN EN ISO 1520 b) según la norma ASTM D2794 c) según la norma DIN 67530; ángulo de reflexión de 20° y 60° d) número de carreras dobles con tapón de algodón impregnado de acetona / evaluación (0 = película intacta, 1 = superficie de la película reblandecida, 2 = película hinchada hasta el sustrato, 3 = película disuelta, m = mate, pérdida de brillo)						

La comparación muestra que ambos barnices se reticulan por completo ya a una temperatura de secado al horno de 130°C. El barniz en polvo según la invención, que como aglutinante contiene el poliol A1-1) con un alto contenido residual en grupos carboxilo, proporciona, sin embargo, un revestimiento con una muy buena nivelación y un alto brillo, mientras que el sistema comparativo, que se ha preparado usando el poliol A1-2) pobre en carboxilo, da como resultado, en las mismas condiciones, una película de barniz con una marcada estructura superficial y, en consecuencia, un brillo claramente reducido.

## ES 2 330 763 T3

Las chapas de acero rociadas con el barniz en polvo según la invención se endurecieron adicionalmente durante 60 min a una temperatura de 100°C, 110°C y 120°C, respectivamente. La siguiente tabla muestra las propiedades técnicas de barniz de los revestimientos obtenidos en estas condiciones extraordinariamente suaves para los barnices de poliuretano en polvo:

5

10

15

20

	Barniz en polvo según la invención		
	100°C	110°C	120°C
Índice de embutición [mm] <sup>a)</sup>	3,0	> 9,0	> 9,0
Impacto [Nm] <sup>b)</sup>	2,26	> 9,04	> 9,04
Brillo <sup>c)</sup> (20° / 60°)	71 / 89	73 / 90	76 / 93
Nivelación, visual	muy buena	muy buena	muy buena
Resistencia a disolventes <sup>d)</sup>	50 / 0-1	50 / 0-1	50 / 0-1
a) - d) véase anteriormente			

Ejemplos 2 a 10

25

30

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepararon, partiendo de diferentes poliolésteres A1) y coultizando en parte componentes A2) que presentan grupos carboxilo, diferentes agentes reticulantes B) para barnices en polvo que contienen grupos uretodiona y diferentes catalizadores de cinc C), barnices en polvo con pigmento blanco que se proyectaron con una pistola con recipiente ESB a una alta tensión de 70 KV sobre chapas de acero desengrasadas. A continuación, los barnices 2 a 8 se secaron al horno durante 30 min a 130°C, respectivamente, y los barnices 9 y 10, durante 30 min a 120°C, respectivamente. 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 (el significado de las notas al pie a) a d) y la evaluación son como en el ejemplo 1).

35

40

Los ejemplos demuestran que los barnices en polvo 2 y 4 a 9 según la invención, en los que el componente aglutinante A) contiene al menos 0,5% en peso de grupos carboxilo, proporcionan revestimientos de alto brillo y nivelación lisa, mientras que los sistemas comparativos 3) y 10), que se basan en aglutinantes pobres en grupos carboxilo, también dan como resultado películas de barniz reticuladas que, sin embargo, muestran un brillo claramente inferior y marcados defectos de nivelación (estructura).

45

50

55

60

65

(Tabla pasa a página siguiente)

Ejemplo	2	3 comp.	4	5	6	7	8	9	10 comp.
Poliéster A1-1)	-	-	-	-	48,2	48,2	48,2	51,4	-
Poliéster A1-2)	-	-	48,3	40,3	-	-	-	-	52,6
Poliéster A1-3)	55,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Poliéster A1-4)	-	55,6	-	-	-	-	-	-	-
Ácido dodecanodioico A2-1)	-	-	-0,7	-	-	-	-	-	-
Poliéster carboxílico A2-2)	-	-	-	10,9	-	-	-	-	-
Agente reticulante de uretodiona B1)	9,1	10,4	15,7	13,4	16,0	16,0	16,0	-	-
Agente reticulante de uretodiona B2)	-	-	-	-	-	-	-	12,8	13,2
Acetilacetato de cinc C1)	1,0	1,0	1,0	1,0	-	-	-	1,0	1,0
Palmitato de cinc C2)	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
Acetato de cinc C3)	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-
Óxido de cinc C4)	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
Araldit PT 910 D1)	1,3	0,2	1,5	1,6	2,0	2,0	2,0	2,0	0,4
Bromuro de tetrabutilamonio	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Resiflow® PV 88	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Benzoina	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3



# ES 2 330 763 T3

## REIVINDICACIONES

### 1. Barniz de poliuretano en polvo que contiene

- 5 A) un componente aglutinante hidroxifuncional presente en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 130°C, con un contenido en grupos carboxilo (calculado como COOH; peso molecular = 45) de 0,5 a 2,0% en peso, compuesto por
- 10 A1) al menos un poliol polimérico con un índice de OH de 15 a 200 mg de KOH/g y un peso molecular medio de 400 a 10.000,  
y, dado el caso,
- 15 A2) al menos un componente que presenta al menos un grupo carboxilo,
- B) un compuesto de poliadición presente en forma sólida por debajo de 40°C y en forma líquida por encima de 125°C que presenta grupos uretodiona y, dado el caso, grupos isocianato libres y está basado en diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos,
- 20 C) al menos un compuesto de cinc como catalizador de endurecimiento,
- D) un componente que presenta grupos reactivos frente a grupos carboxilo con un peso molecular medio de 200 a 5.000,
- 25 y, dado el caso,
- E) coadyuvantes y aditivos adicionales conocidos en la tecnología de los barnices en polvo,
- 30 con la condición de que los componentes A) y B) estén presentes en unas relaciones cuantitativas tales, que por cada grupo hidroxilo del componente A) haya entre 0,8 y 2,2 grupos isocianato del componente B), entendiéndose por grupos isocianato del componente B) la suma entre los grupos isocianato presentes en forma dimérica (grupos uretodiona) y los grupos isocianato libres, los componentes A) y D) estén presentes en unas relaciones cuantitativas tales, que por cada grupo carboxilo del componente A) haya entre 1,0 y 1,5 grupos reactivos frente a grupos carboxilo del componente D), siendo la proporción de los componentes A2) y D) respecto a la cantidad total de los componentes A), B) y D) inferior al 10% en peso cuando se utilizan ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos con 4 a 20 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos con 4 a 18 átomos de carbono como componente A2), y la proporción del componente C) ascienda, respecto a la cantidad total de los componentes A) a E), a entre 0,05 y 5% en peso.
- 40

2. Barniz en polvo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el componente A1) se compone de un poliéster que presenta grupos hidroxilo, con una temperatura de reblandecimiento, determinada por termooanálisis diferencial (DTA), de 40 a 120°C, un índice de OH de 25 a 200 y un peso molecular medio de 1.000 a 5.000.

45

3. Barniz en polvo según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque el componente A2) que presenta grupos carboxilo se compone de al menos un ácido carboxílico alifático y/o cicloalifático, mono- o polifuncional saturado con 4 a 20 átomos de carbono y/o de un policarboxipoliéster.

50

4. Barniz en polvo según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el componente B) está formado por un compuesto de poliadición que presenta grupos uretodiona y, dado el caso, grupos isocianato libres y está basado en hexametildiisocianato, isoforonadiisocianato y/o 4,4'- y/o 4,2'-diisocianatodiclohexilmetano.

55

5. Barniz en polvo según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el componente B) está formado por un compuesto de poliadición que presenta grupos uretodiona y, dado el caso, grupos isocianato libres con un contenido mínimo en grupos éster de ácido carboxílico (calculado como CO<sub>2</sub>; peso molecular = 44) y/o grupos carbonato (calculado como CO<sub>3</sub>; peso molecular = 60) de 1% en peso.

60

6. Barniz en polvo según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el catalizador de endurecimiento C) está formado por al menos un compuesto de cinc orgánico.

7. Barniz en polvo según la reivindicación 6, **caracterizado** porque como catalizador de endurecimiento C) se usa acetilacetato de cinc.

65

8. Barniz en polvo según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque como componente D) se usan poliepóxidos y/o β-hidroxiálquilamidas.

## ES 2 330 763 T3

9. Barniz en polvo según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque como componente D) se usan mezclas de 70 a 82% en peso de éster diglicídico del ácido tereftálico y de 18 a 30% en peso de éster triglicídico del ácido trimelítico.

5 10. Barniz en polvo según las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque como componente E) se usan sales de tetraalquilamonio y/o de tetraalquilfosfonio.

10 11. Barniz en polvo según las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque los componentes A) y B) están presentes en unas relaciones cuantitativas tales, que por cada grupo hidroxilo del componente A) haya entre 1,0 y 2,0 grupos isocianato del componente B), entendiéndose por grupos isocianato del componente B) la suma de los grupos isocianato presentes en forma dimérica (grupos uretodiona) y los grupos isocianato libres, los componentes A) y D) están presentes en unas relaciones cuantitativas tales, que por cada grupo carboxilo del componente A) haya entre 1,0 y 1,5 grupos reactivos frente a grupos carboxilo del componente D), siendo la proporción de los componentes A2) y D) respecto a la cantidad total de los componentes A), B) y D) como máximo 9% en peso cuando se utilizan ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o cicloalifáticos con 4 a 20 átomos de carbono y/o ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos con 4 a 18 átomos de carbono como componente A2), y la proporción del componente C) asciende, respecto a la cantidad total de los componentes A) a E), a entre 0,1 y 3% en peso.

20 12. Uso de los barnices en polvo según las reivindicaciones 1 a 11 para el revestimiento de sustratos.

13. Sustratos revestidos con películas poliméricas que se pueden obtener a partir de los barnices en polvo según las reivindicaciones 1 a 11.

25

30

35

40

45

50

55

60

65