

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 865 286**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C09D 127/12 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2017 PCT/EP2017/073189**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2018 WO18050774**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2017 E 17771720 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2021 EP 3512897**

54 Título: **Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono y un procedimiento para revestir un sustrato con dicha composición**

30 Prioridad:

18.09.2016 CN 201610099199
26.10.2016 EP 16195847

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.10.2021

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Christian Neefestraat 2
1077 WW Amsterdam, NL

72 Inventor/es:

TAO, YANLING;
WANG, XIAODONG y
JIANG, WEI

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 865 286 T3

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

DESCRIPCIÓN

Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono y un procedimiento para revestir un sustrato con dicha composición

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono que es una mezcla seca de una composición de revestimiento en polvo de poliéster A y una composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B y a un procedimiento para revestir un sustrato con dicha composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono.

Antecedentes de la invención

Las composiciones de revestimiento en polvo son composiciones sólidas que generalmente comprenden un polímero formador de película o aglutinante sólido o mezclas de diferentes polímeros formadores de película sólidos, generalmente con uno o más pigmentos y, opcionalmente, uno o más aditivos de rendimiento tales como plastificantes, estabilizantes, auxiliares de flujo y diluyentes. Los polímeros formadores de película son generalmente polímeros termoendurecibles que se curan al calentarlos, normalmente en presencia de un agente reticulante correspondiente, que puede ser en sí mismo un polímero. Generalmente, los polímeros tienen una temperatura de transición vítrea (T_g), un punto de reblandecimiento o un punto de fusión superior a 30 °C.

Convencionalmente, la fabricación de composiciones de revestimiento en polvo comprende el mezclado en estado fundido de los componentes de la composición. El mezclado en estado fundido implica el mezclado de alta intensidad y alta velocidad de ingredientes secos seguido del calentamiento de la mezcla a una temperatura elevada, superior a la temperatura de reblandecimiento del polímero sin curar pero inferior a la temperatura de curado, en un mezclador continuo para formar una mezcla fundida. El mezclador comprende preferentemente una extrusora de uno o dos tornillos, ya que estos sirven para mejorar la dispersión del resto de los ingredientes en el polímero a medida que el polímero se funde. La mezcla fundida se extruye, laminándose generalmente en forma de una lámina, se enfría para solidificar la mezcla y subsiguientemente se tritura en escamas y subsiguientemente se pulveriza hasta un polvo fino.

Después, dicho procesamiento viene seguido generalmente por una secuencia de operaciones de dimensionamiento y separación de partículas, tales como trituración, clasificación, cernido, cribado, separación ciclónica, tamizado y filtrado, que preceden a la aplicación del polvo a un sustrato y al calentamiento de ese polvo para fundir y fusionar las partículas y curar el revestimiento. Los principales procedimientos mediante los cuales se aplican los revestimientos en polvo incluyen procesos en lecho fluidizado, en los que un sustrato se precalienta y se sumerge en un lecho fluidizado del polvo, obteniéndose como resultado que el polvo se fusione al contacto con la superficie caliente y se adhiera al sustrato, y procesos electrostáticos en lecho fluidizado y procesos de pulverización electrostáticos en los que las partículas de revestimiento en polvo se cargan electrostáticamente mediante electrodos dentro de un lecho fluidizado o mediante una pistola de pulverización electrostática y se les dirige para su deposición sobre un sustrato conectado a tierra.

Las composiciones de revestimiento en polvo que comprenden tanto un polímero de fluorocarbono como un polímero de poliéster son conocidas en la técnica. En el documento US 4.916.188 se divulga un revestimiento en polvo de fluorocarbono híbrido que comprende una resina de fluorocarbono con funcionalidad hidroxilo, un reticulante de diisocianato bloqueado y un polímero acrílico o de poliéster con funcionalidad hidroxilo. Los ejemplos muestran que el sistema híbrido presenta una retención de brillo inferior en comparación con un revestimiento en polvo de fluorocarbono que no contiene ningún polímero acrílico o de poliéster con funcionalidad hidroxilo. Las composiciones de revestimiento en polvo se preparan combinando los componentes individuales, operación seguida del mezclado en estado fundido de esta mezcla en un mezclador de alta intensidad, seguido de la extrusión de la mezcla fundida desde una extrusora calentada.

En el documento US 6.864.316 se divulga una composición híbrida de revestimiento en polvo de fluorocarbono que comprende un polímero de fluorocarbono específico con unidades de versatato de vinilo o de benzoato de vinilo, un polímero de poliéster y un reticulante de diisocianato bloqueado. También en el documento US 6.864.316 las composiciones de revestimiento en polvo se preparan combinando los componentes individuales, operación seguida del mezclado en estado fundido de esta mezcla en un mezclador de alta intensidad, seguido de la extrusión de la mezcla fundida desde una extrusora calentada.

En el documento WO 2012/048650 se divulga una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono que se obtiene mezclando en seco una composición de revestimiento en polvo de poliéster y una composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono. La composición híbrida de revestimiento en polvo mezclada en seco del documento WO 2012/048650 muestra una retención de brillo y una resistencia a la intemperie mejoradas en comparación con composiciones híbridas de revestimiento en polvo similares preparadas mezclando en estado fundido la mezcla de polímero de poliéster, polímero de fluorocarbono y agente de curado

El documento JP20133076019 divulga una composición de revestimiento en polvo que comprende una resina de flúor, una resina de poliéster, un pigmento y partículas de resina acrílica de tipo núcleo-cubierta.

Se sabe que las composiciones de revestimiento en polvo que comprenden tanto un polímero de fluorocarbono como un polímero de poliéster pueden dar como resultado una estructura de capas separadas del revestimiento resultante, con una capa de fluorocarbono encima de una capa de poliéster. En un documento de T. Kiguchi T. e Y. Ando, DNT Technical Report on Coatings, N° 11, 2011, p. 8-18 (ISSN 1346-83-67), se estudia la separación de capas de revestimientos híbridos en polvo de poliéster-fluorocarbono.

Para muchas aplicaciones, se desea una buena separación de la capa de fluorocarbono y la capa de poliéster en revestimientos formados a partir de composiciones híbridas de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono. Si las capas se separan, se puede hacer un uso óptimo de la buena adherencia al sustrato del poliéster y de la buena resistencia a la intemperie y la durabilidad de la capa de fluorocarbono. En particular, en revestimientos en los que la capa inferior de poliéster comprende componentes que son sensibles a la oxidación, los rayos UV o la intemperie, tales como, por ejemplo, pigmentos metálicos, es muy deseable una buena separación de capas o estratificación en combinación con una buena resistencia a la intemperie.

Sumario de la invención

Se ha descubierto ahora que se consigue una separación de capas muy buena en combinación con una resistencia a la intemperie muy buena con una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono mezclada en seco, si se utiliza un polímero de poliéster con funcionalidad carboxilo en la composición de revestimiento en polvo de poliéster y se utiliza un polímero de poliéster con funcionalidad hidroxilo con un índice OH relativamente alto en combinación con el polímero de fluorocarbono en la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono.

En consecuencia, la invención proporciona una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono que es una mezcla seca de una composición de revestimiento en polvo de poliéster A y una composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B, en la que:

- la composición de revestimiento en polvo de poliéster A comprende un primer polímero de poliéster y un agente de curado para el primer polímero de poliéster; y

- la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B comprende un polímero de fluorocarbono, un agente de curado para el polímero de fluorocarbono, y un segundo polímero de poliéster y un agente de curado para el segundo polímero de poliéster; en la que la relación en peso de la composición de revestimiento en polvo de poliéster A con respecto a la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B se encuentra en el intervalo de 25:75 a 75:25,

en la que el primer polímero de poliéster es un polímero de poliéster con funcionalidad carboxilo que presenta un índice de acidez en el intervalo de 18 a 70 mg de KOH/g de polímero y en la que el segundo polímero de poliéster es un polímero de poliéster con funcionalidad hidroxilo que presenta un índice de hidroxilo en el intervalo de 70 a 350 mg de KOH/g de polímero.

Una ventaja importante de la composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono en polvo según la invención es que se obtiene una estructura con dos capas separadas, con una capa superior de fluorocarbono uniformemente distribuida que protege la capa inferior de poliéster. Para composiciones híbridas de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono con componentes adheridos a la composición de revestimiento en polvo de poliéster A que dan un efecto visual al revestimiento resultante, por ejemplo, pigmentos que proporcionan un efecto metálico, dicho efecto visual está mejor protegido contra la degradación. La composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono de la presente invención puede utilizarse para proporcionar superficies con un revestimiento resistente a la intemperie que tenga una resistencia a los rayos UV y una retención del brillo buenas, incluso después de una exposición prolongada a condiciones climáticas rigurosas. En particular, la composición según la presente invención puede utilizarse para formar un revestimiento con un efecto visual metálico que es estable incluso después de la exposición a condiciones climáticas extremas.

En un aspecto adicional, la invención, por lo tanto, se refiere a un procedimiento para revestir un sustrato que comprende proporcionar un sustrato, aplicar una composición híbrida de revestimiento en polvo tal como se ha definido anteriormente sobre el sustrato y curar la composición híbrida de revestimiento en polvo aplicada sobre el sustrato para obtener un sustrato revestido.

Resumen de las figuras

La figura 1 muestra vistas en sección transversal bajo un microscopio óptico de revestimientos curados de cuatro composiciones híbridas de revestimiento en polvo diferentes que no son según la invención.

La figura 2 muestra vistas en sección transversal bajo un microscopio óptico de revestimientos curados de dos composiciones híbridas de revestimiento en polvo diferentes según la invención (MIX 8 y MIX 9) y de dos composiciones híbridas de revestimiento en polvo diferentes que no son según la invención (MIX 10 y MIX 11).

5 Descripción detallada de la invención

La composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según la invención es una mezcla seca de una composición de revestimiento en polvo de poliéster A y una composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B. El híbrido que es una mezcla seca implica que la composición híbrida comprende partículas discretas de la composición de revestimiento en polvo de poliéster A y partículas discretas de la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B. La relación en peso de la composición de revestimiento en polvo de poliéster A con respecto a la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B en la composición híbrida se encuentra en el intervalo de 25:75 a 75:25, preferentemente de 30:70 a 70:50, de forma más preferida de 35:65 a 65:35.

Preferentemente, la composición híbrida está desprovista de cualquier componente distinto de la composición de revestimiento en polvo de poliéster A y la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B.

La composición de revestimiento en polvo de poliéster A comprende un primer polímero de poliéster y un agente de curado para el primer polímero de poliéster. El primer polímero de poliéster es un polímero termoendurecible con grupos carboxilo como funcionalidad de reticulación. El primer polímero de poliéster es un polímero de poliéster con funcionalidad carboxilo que presenta un índice de acidez en el intervalo de 18 a 70 mg de KOH/g de polímero, preferentemente de 20 a 55 mg de KOH/g de polímero. El primer polímero de poliéster presenta preferentemente un índice de hidroxilo inferior a 15 mg de KOH/g de polímero, de forma más preferida inferior a 10 mg de KOH/g de polímero, de forma incluso más preferida en el intervalo de aproximadamente 1 a 8 mg de KOH/g de polímero, de forma aún más preferida de 1 a 2 mg de KOH/g de polímero. Los ejemplos de poliésteres con funcionalidad carboxilo disponibles comercialmente que pueden utilizarse adecuadamente como el primer polímero de poliéster incluyen Crylcoat® 4488-0, Uralac® P5500 y Uralac® P883.

El primer polímero de poliéster es un sólido a temperatura ambiente y tiene un punto de reblandecimiento o una Tg superior a 30 °C, preferentemente superior a 45 °C, de forma más preferida en el intervalo de 48 °C a 70 °C.

El agente de curado es un agente de curado adaptado para reticular el primer poliéster, es decir, un agente capaz de reticular grupos carboxilo, preferentemente un isocianurato de glicidilo tal como isocianurato de triglicidilo, o una beta-hidroxialquilamida.

Preferentemente, la composición de revestimiento en polvo A comprende al menos el 25% en peso, de forma más preferida al menos el 30% en peso, de forma incluso más preferida al menos el 50% en peso del primer polímero de poliéster. La composición A puede comprender el agente de curado para el primer polímero de poliéster en cualquier cantidad adecuada para reticular los grupos carboxilo. Preferentemente, la cantidad total de primer polímero de poliéster y agente de curado para el primer polímero de poliéster en la composición de revestimiento en polvo de poliéster A se encuentra en el intervalo del 60 al 95% en peso, de forma más preferida del 70 al 90% en peso, con respecto al peso de composición de revestimiento en polvo de poliéster A.

La composición de revestimiento en polvo de poliéster A preferentemente no comprende ningún polímero de fluorocarbono. De forma más preferida, la composición de revestimiento en polvo de poliéster A está esencialmente desprovista de cualquier polímero formador de película distinto del primer polímero de poliéster. Cabe señalar que el agente de curado, que puede ser un polímero en sí mismo, no se considera un polímero formador de película.

La composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B comprende un polímero de fluorocarbono, un agente de curado para el polímero de fluorocarbono, y un segundo polímero de poliéster y un agente de curado para el segundo polímero de poliéster.

El polímero de fluorocarbono es un polímero formador de película con funcionalidad hidroxilo termoendurecible. Dichos polímeros de fluorocarbono son conocidos en la técnica. Dichos polímeros de fluorocarbono generalmente comprenden monómeros copolimerizados etilénicamente insaturados que contienen insaturaciones de doble enlace carbono-carbono que incluyen cantidades secundarias de monómeros vinílicos hidroxilados y cantidades principales de monómeros de fluorocarbono. Un ejemplo de polímero de polímeros de fluorocarbono adecuado disponible comercialmente es Lumiflon LF710.

Los polímeros de fluorocarbono termoendurecibles preferidos son copolímeros de un hidroxialquil vinil éter y una fluoroolefina, o terpolímeros de alquil vinil éter, hidroxialquil vinil éter y un fluoroalquileno. Se cree que las cadenas de copolímero son un copolímero de unidades alternas de trifluoroetileno y éter vinílico con estructuras de cadena lateral colgantes que contienen funcionalidades hidroxilo debido a los hidroxialquil vinil éteres. Los copolímeros o terpolímeros de fluorocarbonos preferidos comprenden fluoroolefina en el intervalo del 30 al 70% en moles y unidades de éter vinílico en el intervalo del 30 al 70% en moles, incluidas unidades de hidroxialquil vinil éter. Las fluoroolefinas preferidas incluyen tetrafluoroetileno, trifluoroetileno y clorotrifluoroetileno. Los alquil vinil éteres preferidos incluyen alquilos

- alifáticos de cadena lineal o ramificada que tienen de 2 a 8 átomos de carbono tales como metil vinil éter, etil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter y (alquil inferior) vinil éteres similares. Los hidroxialquil vinil éteres son alquil vinil éteres similares que contienen un grupo hidroxilo sustituido en la cadena de alquilo. Preferentemente, el polímero de fluorocarbono con funcionalidad hidroxilo comprende unidades de hidroxialquil vinil éter en el intervalo del 1 al 30% en moles, de forma más preferida del 2 al 5% en moles. El índice de hidroxilo del polímero de fluorocarbono con funcionalidad hidroxilo se encuentra entre 2 y 200 mg de KOH/g de polímero, preferentemente entre 5 y 150 mg de KOH/g de polímero. Los hidroxilfluorocarbonos particularmente preferidos son terpolímeros de alquil vinil éter, éter hidroxialquílico y copolímero de trifluoroetileno, disponibles comercialmente como polímeros Lumiflon.
- Los polímeros de fluorocarbono con funcionalidad hidroxilo particularmente preferidos contienen unidades monoméricas copolimerizadas que comprenden monómero de fluorocarbono en el intervalo del 45 al 48% en moles, monómero de hidroxialquil vinil éter en el intervalo del 2 al 5% en moles, siendo el resto monómero de alquil vinil éter.
- El polímero de fluorocarbono con funcionalidad hidroxilo es sólido a temperatura ambiente y presenta un punto de reblandecimiento o una Tg superior a 30 °C, preferentemente en el intervalo de 35 °C a 50 °C, un peso molecular promedio en número de entre 8.000 y 16.000, preferentemente de entre 10.000 y 14.000, medido por GPC (cromatografía de permeación en gel) según las normas ASTM D 3016-78, D 3536-76 y D 3593-80.
- La composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B comprende un agente de curado para el polímero de fluorocarbono. Dicho agente de curado es un agente de curado adaptado para reticular los grupos hidroxilo del polímero de fluorocarbono. Preferentemente, el agente de curado es un compuesto basado en diisocianato bloqueado o no bloqueado.
- Preferentemente, la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B comprende al menos el 25% en peso, de forma más preferida al menos el 30% en peso del polímero de fluorocarbono, de forma incluso más preferida al menos el 40% en peso. La composición B puede comprender el agente de curado para el polímero de fluorocarbono en cualquier cantidad adecuada para reticular los grupos hidroxilo del polímero de fluorocarbono. Además del polímero de fluorocarbono y el agente de curado para el polímero de fluorocarbono, la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B comprende un segundo polímero de poliéster y un agente de curado para el segundo polímero de poliéster. Dado que el segundo polímero de poliéster no es el mismo que el primer polímero de poliéster, el agente de curado para el segundo polímero de poliéster preferentemente no es el mismo que el agente de curado para el primer polímero de poliéster.
- Preferentemente, la relación en peso entre el polímero de fluorocarbono y el segundo polímero de poliéster se encuentra en el intervalo de 0,5:1 a 4:1, de forma más preferida de 1:1 a 3:1.
- Preferentemente, la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B está esencialmente desprovista de cualquier polímero formador de película que no sea el polímero de fluorocarbono y el segundo polímero de poliéster.
- En el presente documento "una composición que está esencialmente desprovista de un compuesto" se refiere a la composición que comprende dicho compuesto en una cantidad inferior al 0,5% en peso, preferentemente inferior al 0,1% en peso, de forma incluso más preferida inferior al 0,01% en peso, o a la composición que está desprovista de dicho componente.
- El segundo polímero de poliéster es un polímero con funcionalidad hidroxilo que presenta un índice de hidroxilo en el intervalo de 70 a 350 mg de KOH/g de polímero, preferentemente en el intervalo de 75 a 150 mg de KOH/g de polímero. Este polímero de poliéster con funcionalidad hidroxilo presenta preferentemente un índice de acidez inferior a 15 mg de KOH/g de polímero, de forma más preferida inferior a 10 mg de KOH/g de polímero, de forma incluso más preferida en el intervalo de aproximadamente 1 a 8 mg de KOH/g de polímero, de forma aún más preferida de 1 a 2 mg de KOH/g de polímero. Los ejemplos de polímeros de poliéster con funcionalidad hidroxilo disponibles comercialmente que presentan un índice de hidroxilo en el intervalo de 70 a 350 mg de KOH/g de polímero incluyen Uralac® P1580, Crylcoat® 2818-0, Crylcoat® 4823-0 y Crylcoat® 2814-0.
- La composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B comprende preferentemente un único agente de curado que es capaz de curar el polímero de fluorocarbono con funcionalidad hidroxilo y el segundo polímero de poliéster con funcionalidad hidroxilo. Dicho agente de curado único es preferentemente un compuesto basado en diisocianato bloqueado o no bloqueado.
- Los compuestos basados en diisocianato no bloqueados y bloqueados adecuados como agentes de curado para polímeros con funcionalidad hidroxilo son bien conocidos en la técnica e incluyen, pero sin limitación, monómeros, oligómeros o polímeros no bloqueados y bloqueados de diisocianato de isoforona, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianatos de alquilenos tales como diisocianato de 1,4-tetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianatos de alquilo tales como diisocianato de 1,12-dodecano, diisocianato de 1,3- y 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1,3- y 1,4-ciclohexano, diisocianatos de fenileno y 1,5-diisocianato de naftaleno. Preferentemente, los grupos funcionales isocianato libres en los compuestos basados en diisocianato se bloquean de manera que se desbloqueen y se activen con calor a temperaturas aproximadamente superiores a la temperatura de

fusión del o de los polímero(s) formador(es) de película en el revestimiento en polvo. Los compuestos se pueden bloquear utilizando agentes de bloqueo adecuados. Dichos agentes de bloqueo son bien conocidos en la técnica e incluyen alcoholes, fenoles y cetoximas. Los agentes de bloqueo preferidos son alcohol 2-etilhexílico y caprolactama. Alternativamente, el agente de curado basado en diisocianato puede bloquearse internamente mediante la dimerización de dos grupos isocianato libres, dando como resultado una estructura de uretdiona.

Los agentes de curado basados en diisocianato particularmente preferidos incluyen compuestos basados en diisocianato bloqueados con caprolactama o una uretdiona de un compuesto basado en diisocianato de isoforona.

Además del o de los polímero(s) formador(es) de película y del o de los agente(s) de curado para dicho(s) polímero(s), tanto la composición de revestimiento en polvo de poliéster A como la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B pueden contener otros componentes que se utilizan convencionalmente en composiciones de revestimiento en polvo. Dichos componentes incluyen pigmentos, materiales de carga, agentes de control de flujo, agentes desgasificantes y agentes antibloqueo. Pueden utilizarse otros aditivos que incluyen promotores de la adhesión, fotoestabilizantes, agentes modificadores del brillo, agentes contra la formación de cráteres, texturizantes, tensioactivos, antioxidantes, biocidas y plastificantes. Dichos compuestos y aditivos pueden utilizarse en las cantidades habituales.

Tanto la composición de revestimiento en polvo de poliéster A como la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B se pueden preparar en un proceso de mezclado en estado fundido conocido por los expertos en la técnica. La composición de revestimiento en polvo híbrido según la presente invención se obtiene mezclando en seco la composición de revestimiento en polvo de poliéster A y la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B. Dicho mezclado en seco de la composición A y la composición B se puede realizar en cualquier aparato adecuado conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, utilizando un molino de bolas o un agitador de alta velocidad. Esta mezcla mezclada en seco de la composición A y la composición B contendrá partículas discretas de la composición de revestimiento en polvo de poliéster A y partículas discretas de la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B.

Según una forma de realización preferida de la presente invención, la composición de revestimiento en polvo de poliéster A comprende además pigmento que proporciona un efecto metálico en el intervalo del 0,1 al 15% en peso, con respecto al peso de la composición de revestimiento en polvo A. El pigmento que proporciona un efecto metálico se adhiere a la composición de revestimiento en polvo de poliéster A, es decir, se adhiere a las partículas discretas que forman la composición A. Al adherirse el pigmento que proporciona un efecto metálico a las partículas de revestimiento en polvo de la composición A, el pigmento se distribuye uniformemente dentro de la composición de revestimiento en polvo A. La adhesión de pigmento sólido a una composición de revestimiento en polvo se conoce en la técnica y normalmente se realiza mediante:

- calentamiento de la composición de revestimiento en polvo a una temperatura de calentamiento de aproximadamente la temperatura de transición vítrea pero inferior a la temperatura de curado de cualquier polímero aglutinante presente en la composición de revestimiento en polvo, en atmósfera inerte;
- adición del pigmento sólido a la composición de revestimiento en polvo calentada con agitación mientras se mantiene la temperatura de calentamiento hasta que el pigmento sólido se adhiera a las partículas de revestimiento en polvo, normalmente de 10 a 20 minutos; y
- enfriamiento de la composición de revestimiento en polvo.

Preferentemente, la composición híbrida comprende pigmento que proporciona un efecto metálico en el intervalo del 0,5 al 10% en peso con respecto al peso de la composición de revestimiento en polvo A.

En el presente documento un pigmento que proporciona un efecto metálico se refiere a pigmentos sólidos, preferentemente pigmentos metálicos, generalmente en forma de escamas, tales como, por ejemplo, aluminio o una aleación de aluminio u otro metal o aleación metálica, por ejemplo, acero inoxidable, cobre, estaño, bronce o latón, que se utilizan normalmente para producir varios efectos metálicos, incluidos los denominados efecto "metálico", "efecto", efecto "de lustre" o "glamuroso" o "nacarado". El pigmento que proporciona un efecto metálico puede ser un compuesto no metálico tal como, por ejemplo, mica, que proporciona dicho efecto metálico.

El pigmento que proporciona un efecto metálico puede ser un material no revestido o revestido. Los ejemplos de material revestido incluyen pigmentos revestidos con sílice u otro material inorgánico inerte para aumentar la resistencia química y la durabilidad. Alternativamente, el pigmento se puede revestir con un material plástico para fines similares, por ejemplo, un material plástico acrílico, PFTE o termoendurecible, o se puede proporcionar en un polímero o plastificante que sea compatible con el aglutinante formador de película de la composición de revestimiento en polvo. Como posibilidad adicional, el pigmento que proporciona un efecto metálico se puede revestir con un agente colorante tal como un pigmento de óxido metálico, por ejemplo, óxido de hierro, para proporcionar efectos de color especiales.

Los pigmentos que proporcionan un efecto metálico son bien conocidos y están disponibles comercialmente. Los ejemplos adecuados de pigmentos con efecto metálico disponibles comercialmente incluyen Standart PU Aluminium Powder (de Eckart) y SILBERCOTE PC X (de Silberline).

Dichos pigmentos se encuentran generalmente en forma de escamas, polvo o gránulos, preferentemente escamas, con un tamaño medio de partícula (D50) en el intervalo de 10 a 100 µm, preferentemente en el intervalo de 15 a 50 µm. Los pigmentos particularmente preferidos que proporcionan un efecto metálico son escamas de aluminio revestidas o no revestidas con un tamaño medio de partícula (D50) en el intervalo de 10 a 100 µm, preferentemente en el intervalo de 15 a 50 µm.

En otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para revestir un sustrato que comprende proporcionar un sustrato, aplicar una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según la invención sobre el sustrato y curar la composición híbrida de revestimiento en polvo aplicada sobre el sustrato para obtener un sustrato revestido.

El sustrato puede ser cualquier sustrato adecuado para revestimiento en polvo, preferentemente un sustrato metálico, de forma más preferida un sustrato de aluminio. Antes de aplicar la composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según la invención, la superficie del sustrato puede tratarse por medio de un tratamiento de superficie para eliminar cualquier tipo de contaminante y/o mejorar la resistencia a la corrosión del sustrato. Dichos tratamientos superficiales son bien conocidos en la técnica y se aplican comúnmente a superficies que se van a revestir con revestimientos en polvo.

Ejemplos

La invención se ilustrará adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Composiciones de revestimiento en polvo de poliéster A

Se prepararon siete composiciones de revestimiento en polvo de poliéster diferentes con un polímero de poliéster formador de película y un agente de curado para el poliéster. En la tabla 1 se proporcionan los ingredientes utilizados en las diferentes composiciones de revestimiento en polvo de poliéster. Los polímeros de poliésteres con funcionalidad hidroxilo utilizados en la composición de revestimiento en polvo de poliéster A1, A2 y A3 fueron CRYLCOAT® 4823-0, 2818-0 y 2814-0 (de Allnex), respectivamente.

Tabla 1: Composiciones de revestimiento en polvo de poliéster A

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Índice OH (mg de KOH/g de poliéster)	80	100	330				
Índice de acidez (mg de KOH/g de poliéster)	<10	<3	<14	22	36	36	58
Poliéster (% en peso)	57,6	54,4	32	77,2	76	75	73,6
Agente de curado							
Vestagon B 1530 ^a (% en peso)	22,4	25,6	48				
Primid XL522 (β-hidroxialquilamida) (% en peso)				2,8	4		6,3
Isocianurato de 1,3,5-triglicidilo (% en peso)						5	
Benzion (% en peso)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Agente de flujo (% en peso)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TiO ₂ y material de carga (BaSO ₄) (% en peso)	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5	18,5
Pigmento de aluminio ^b (% en peso)	5	5	5	5	5	5	5
^a Poliisocianato bloqueado con caprolactama ^b Standart PCU 3500 Aluminium Powder (de Eckart)							

Todos los ingredientes, excepto las partículas de pigmento que proporcionan un efecto metálico (pigmento de aluminio), se mezclaron en primer lugar en seco y después se mezclaron en estado fundido en una extrusora doble ZSK-26, se micronizaron y se tamizaron con un tamiz de malla 200 para obtener una composición de revestimiento en polvo de poliéster no metálica. Esta composición de revestimiento en polvo de poliéster no metálica se añadió a una máquina de adhesión CM-3 y se calentó a la temperatura de transición vítrea del aglutinante de poliéster en

atmósfera de nitrógeno. El pigmento de aluminio se añadió a la máquina de adhesión manteniendo la temperatura a la temperatura de transición vítrea durante 20 minutos, seguidos de enfriamiento a temperatura ambiente.

Composiciones de revestimiento en polvo de fluorocarbono B

Se prepararon dos composiciones de revestimiento en polvo de fluorocarbono diferentes con un polímero de fluorocarbono formador de película y un agente de curado para el polímero de fluorocarbono en un proceso tal como se ha descrito para las composiciones de revestimiento en polvo de poliéster A. La composición B1 comprende polímero de fluorocarbono como el único polímero formador de película. B2 comprende polímero de fluorocarbono y un poliéster con funcionalidad hidroxilo como polímeros formadores de película. En la tabla 2 se proporcionan los ingredientes utilizados en las diferentes composiciones de revestimiento en polvo de fluorocarbono.

Tabla 2: Composiciones de revestimiento en polvo de fluorocarbono B

	B1	B2
Polímero de fluorocarbono (Lumiflon 710)	79	47
Poliéster*		27
Agente de curado	18	22
Benzoína	0,3	0,3
Agente de flujo	1,0	1,0
Agente antioxidante	0,2	0,2
Aditivo de cera	2,5	2,5
* CRYLCOAT® 4823-0; El índice OH es de 80 mg de KOH/g de poliéster		

Composiciones híbridas de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono

Se prepararon composiciones híbridas de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono mezclando una de las composiciones de revestimiento en polvo de poliéster A con una de las composiciones de revestimiento en polvo de fluorocarbono B en una proporción en peso de 50/50 en una instalación de mezclado para materiales de revestimiento en polvo a temperatura ambiente durante 2-10 minutos. Se prepararon diferentes composiciones híbridas de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono tal como se indica en la tabla 3.

Tabla 3: Composiciones híbridas de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono preparadas

Híbrida	Composición de revestimiento en polvo de poliéster A	Composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B
MIX 1 (comparación)	A1	B1
MIX 2 (comparación)	A2	B1
MIX 3 (comparación)	A3	B1
MIX 4 (comparación)	A4	B1
MIX 5 (comparación)	A5	B1
MIX 6 (comparación)	A6	B1
MIX 7 (comparación)	A7	B1
MIX 8 (invención)	A4	B2
MIX 9 (invención)	A5	B2
MIX 10 (comparación)	A6	B1
MIX 11 (comparación)	A7	B1

Evaluación microscópica de revestimientos

Las composiciones híbridas de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono se pulverizaron sobre un panel de aluminio, pretratado con un pretratamiento de superficie sin cromato, con una pistola de pulverización Corona, a un voltaje de pulverización de 60-80 kV. La distancia de la pistola al sustrato fue de 20 a 25 cm, y el flujo de aire se ajustó para lograr un espesor de película de pintura de 50 a 70 µm. Los paneles revestidos con la composición de revestimiento en polvo se hornearon en un horno a 200 °C durante 10-30 minutos, para permitir que el revestimiento en polvo se fundiera, fluyera y se curara.

En la figura 1 se muestran vistas en sección transversal bajo un microscopio óptico, que muestran la separación de fases en revestimientos curados de composiciones híbridas de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono: MIX 4, MIX 5, MIX 6 y MIX 7, preparadas mezclando en seco una composición de revestimiento en polvo de poliéster A con un polímero de poliéster con funcionalidad carboxilo (A4, A5, A6 y A7, respectivamente) con una composición en polvo de fluorocarbono B con polímero de fluorocarbono como único polímero formador de película (B1).

En la figura 2 se muestran vistas en sección transversal bajo un microscopio óptico, que muestran la separación de fases real en revestimientos curados de composiciones híbridas de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según la invención MIX 8 y MIX 9, y en revestimientos curados de composiciones híbridas de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono no según la invención, MIX 10 y MIX 11 (que tienen la misma composición que MIX 6 y MIX 7). La MIX 8 y la MIX 9 se preparan mezclando en seco una composición de revestimiento en polvo de poliéster A con un polímero de poliéster con funcionalidad carboxilo (A4 y A5, respectivamente) con una composición en polvo de fluorocarbono B con un polímero de fluorocarbono y un polímero de poliéster con funcionalidad hidroxilo con alto índice de hidroxilo (B2).

Puede observarse en las figuras 1 y 2 que los revestimientos producidos con composiciones híbridas de revestimiento en polvo comparativas MIX 4, MIX 5, MIX 6, MIX 7, MIX 10 y MIX 11 no muestran una buena separación de fases. El uso de un polímero de poliéster carboxílico en la composición de revestimiento en polvo A en combinación con un polímero de poliéster con funcionalidad hidroxilo (con un índice de hidroxilo de al menos 70 mg de KOH/g de poliéster) en la composición de revestimiento en polvo B da como resultado una buena separación de fases (MIX 8 y MIX 9).

Ejemplo 2

El brillo de sustratos de aluminio revestidos con composiciones híbridas de revestimiento en polvo según la invención MIX 8 y MIX 9, composiciones de revestimiento en polvo de poliéster A1-A7 y composiciones híbridas de revestimiento en polvo comparativas MIX 1-3 y MIX 10 y MIX 11 (todos revestidos tal como se describe en el ejemplo 1), se determinó según la norma ISO2813. El brillo se determinó directamente después de la fabricación ($t = 0$; brillo inicial). A continuación, los sustratos revestidos se expusieron a una luz intensa de una lámpara de xenón. El brillo se midió a determinados intervalos de tiempo. En las tablas 4 y 5 se proporciona la retención de brillo para los diferentes revestimientos. La retención de brillo es el brillo medido como porcentaje del brillo inicial (brillo inicial establecido en el 100%).

Tabla 4: Resultados de retención de brillo (en %; brillo inicial establecido en el 100%)

Tiempo de ensayo (h)	A1	A2	A3	MIX 1 comp.	MIX 2 comp.	MIX 3 comp.
0	100	100	100	100	100	100
1000	100,9	100,8	95	101,3	101	102,5
2000	97	96,6	88	101	98	101,6
3000	93	93	-	97,9	95	91
4000	82	86	-	99	90	90
5000	-	-	-	91	89	-

Tabla 5: Resultados de retención de brillo (en %; brillo inicial establecido en el 100%)

Tiempo de ensayo/h	A4	A5	A6	A7	MIX 8 inv.	MIX 9 inv.	MIX 10 comp.	MIX 11 comp.
0	100	100	100	100	100	100	100	100
1000	99	91,5	100	94	103	108	105,3	102,5
2000	92	91	103,2	92	101	106	102,3	99,4
3000	90	92	96,9	91	101	105	101,1	93
4000	86	89	84,5	89	100	104,6	99,8	92
5000	-	-	-	-	95	97	92,1	91

Ejemplo 3

Los revestimientos curados preparados con MIX 8 y con MIX 9 se sometieron a una serie de ensayos según procedimientos de ensayo estándar. Los resultados de los ensayos se muestran en la tabla 6.

Tabla 6: Resultados de los ensayos

Elemento de ensayo	Norma	Resultado del ensayo
Dureza de película seca	AAMA2605-05, 7.3	SATISFACTORIO
Adhesión en seco	AAMA2605-05, 7.4.1.1 Qualicoat 14 ^a -Clase 3, 2.4.1	SATISFACTORIO
Adhesión en húmedo	AAMA2605-05, 7.4.1.2 Qualicoat 14 ^a -Clase 3, 2.4.2	SATISFACTORIO
Resistencia al impacto	AAMA2605-05, 7.5 Qualicoat 14 ^a -Clase 3, 2.8	SATISFACTORIO
Resistencia a la abrasión	AAMA2605-05, 7.6	SATISFACTORIO
Resistencia al ácido nítrico	AAMA2605-05, 7.7.3	SATISFACTORIO
Resistencia al detergente	AAMA2605-05, 7.7.4	SATISFACTORIO
Resistencia al limpiacristales	AAMA2605-05, 7.7.5	SATISFACTORIO
Resistencia a la humedad	AAMA2605-05, 7.8.1	SATISFACTORIO
Resistencia a pulverización salina neutra	AAMA2605-05, 7.8.2	SATISFACTORIO
Resistencia a pulverización salina con ácido acético	Qualicoat 14 ^a -Clase 3, 2.10	SATISFACTORIO
Resistencia al mortero	AAMA 2605-05, 7.7.2 Qualicoat 14 ^a -Clase 3, 2.15	SATISFACTORIO

REIVINDICACIONES

1. Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono que es una mezcla seca de una composición de revestimiento en polvo de poliéster A y una composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B, en la que:
 - la composición de revestimiento en polvo de poliéster A comprende un primer polímero de poliéster y un agente de curado para el primer polímero de poliéster; y
 - la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B comprende un polímero de fluorocarbono, un agente de curado para el polímero de fluorocarbono, y un segundo polímero de poliéster y un agente de curado para el segundo polímero de poliéster;en la que la relación en peso de la composición de revestimiento en polvo de poliéster A y la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B se encuentra en el intervalo de 25:75 a 75:25, en la que el primer polímero de poliéster es un polímero con funcionalidad carboxilo que presenta un índice de acidez en el intervalo de 18 a 70 mg de KOH/g de polímero y en el que el segundo polímero de poliéster es un polímero de poliéster con funcionalidad hidroxilo que presenta un índice de hidroxilo en el intervalo de 70 a 350 mg de KOH/g de polímero.
2. Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según la reivindicación 1, en la que el segundo polímero de poliéster presenta un índice de hidroxilo en el intervalo de 75 a 150 mg de KOH/g de polímero.
3. Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según la reivindicación 1 o 2, en la que el primer polímero de poliéster es un polímero con funcionalidad carboxilo que presenta un índice de acidez en el intervalo de 20 a 55 mg de KOH/g de polímero.
4. Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de curado para el primer polímero de poliéster es un isocianurato de glicidilo, preferentemente un isocianurato de triglicidilo, o una beta-hidroxialquilamida.
5. Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de revestimiento en polvo de poliéster A comprende al menos el 30% en peso del primer polímero de poliéster.
6. Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B comprende al menos el 30% en peso del polímero de fluorocarbono.
7. Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de revestimiento en polvo de poliéster A no comprende ningún polímero de fluorocarbono y preferentemente comprende menos del 0,5% en peso de cualquier polímero formador de película distinto del primer polímero de poliéster.
8. Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B comprende menos del 0,5% en peso de cualquier polímero formador de película distinto del polímero de fluorocarbono y el segundo polímero de poliéster.
9. Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación en peso entre el polímero de fluorocarbono y el segundo polímero de poliéster se encuentra en el intervalo de 0,5:1 a 4:1.
10. Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente de curado para el polímero de fluorocarbono es un compuesto que comprende diisocianato, preferentemente un compuesto que comprende diisocianato bloqueado.
11. Una composición híbrida de revestimiento en polvo de poliéster-fluorocarbono según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de revestimiento en polvo de fluorocarbono B comprende un único agente de curado que es el agente de curado para el polímero de fluorocarbono y el agente de curado para el segundo polímero de poliéster.
12. Una composición híbrida de revestimiento en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de revestimiento en polvo de poliéster A comprende además del 0,1 al 15% en peso de pigmento que proporciona un efecto metálico, con respecto al peso de la composición de revestimiento en polvo de poliéster A,

en la que el pigmento que proporciona un efecto metálico está adherido a la composición de revestimiento en polvo de poliéster A.

13. Un procedimiento para revestir un sustrato que comprende:

- proporcionar un sustrato;

- aplicar una composición híbrida de revestimiento en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores sobre el sustrato; y

- curar la composición híbrida de revestimiento en polvo aplicada sobre el sustrato para obtener un sustrato revestido.

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que el sustrato es un sustrato metálico, preferentemente un sustrato de aluminio.

FIG. 1

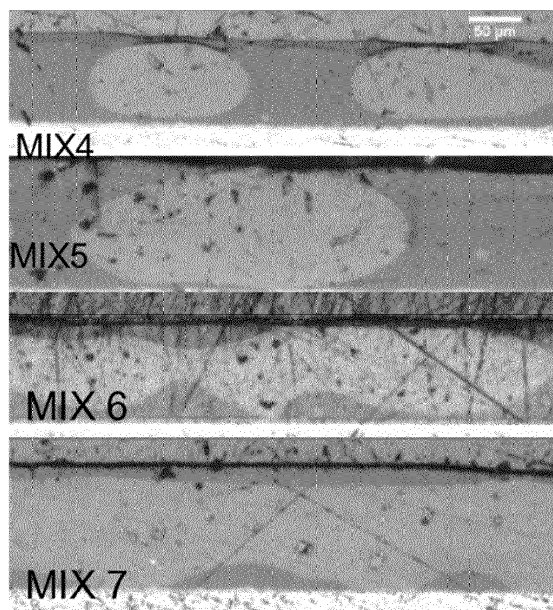


FIG. 2

