

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 863**

51 Int. Cl.:

C09D 167/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2019** **PCT/EP2019/079318**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2020** **WO20089132**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2019** **E 19790235 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2023** **EP 3874001**

54 Título: **Resinas de recubrimiento en polvo de baja cocción**

30 Prioridad:

29.10.2018 US 201862751797 P

20.12.2018 EP 18214348

19.02.2019 EP 19157915

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

17.04.2024

73 Titular/es:

ALLNEX USA INC. (50.0%)

9005 Westride Parkway

Alpharetta GA 30009, US y

ALLNEX ITALY SRL (50.0%)

72 Inventor/es:

CAVALIERI, ROBERTO y

EZEAGU, CALLISTUS UGOH

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 965 863 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

Resinas de recubrimiento en polvo de baja cocción

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento en polvo para curado a baja temperatura que comprenden un grupo ácido carboxílico que contiene resina de poliéster, una resina epoxi que reacciona con el grupo ácido carboxílico y un catalizador de curado termoendurecible.

10 Estos recubrimientos en polvo termoendurecibles están diseñados para recubrir sustratos sensibles al calor como madera, tableros de fibra, fibra de vidrio, materiales metálicos ensamblados y otros materiales que no pueden soportar las condiciones excesivas de calor/tiempo necesarias para curar las composiciones de recubrimiento en polvo tradicionales. Las composiciones de recubrimiento en polvo de la invención, cuando se curan a temperaturas inferiores a 150 °C, producen un acabado que presenta una superficie lisa y de alto brillo junto con una flexibilidad y resistencia a los disolventes excepcionales.

15 Además, la presente composición de recubrimiento en polvo, cuando se combina con una composición de recubrimiento en polvo específica de diferente reactividad, es capaz de proporcionar un recubrimiento de acabado de bajo brillo que mantiene una flexibilidad y resistencia a los disolventes comparables, aún en estas condiciones de curado a baja temperatura. Las composiciones de recubrimiento en polvo, que son materiales sólidos secos, finamente divididos, que fluyen libremente a temperatura ambiente, han ganado considerable popularidad en los últimos años sobre las composiciones de recubrimiento líquidas.

20 Hoy en día, las composiciones de recubrimiento en polvo termoendurecibles generalmente se curan a temperaturas bastante altas, tales como al menos 150 °C, o al menos 160 °C y superiores. Por debajo de esta temperatura recomendada, los recubrimientos tienen una apariencia deficiente y propiedades físicas y químicas deficientes. Como consecuencia de esta restricción, las composiciones de recubrimiento en polvo generalmente no se emplean para recubrir sustratos sensibles al calor tales como madera y plástico o piezas metálicas ensambladas que contienen componentes sensibles al calor. Ambos sustratos o componentes sensibles al calor exigen temperaturas de curado 25 bajas, preferiblemente inferiores a 140 °C, para evitar una degradación y/o deformación significativa. Las composiciones en polvo curables a baja temperatura también son deseables para sustratos resistentes al calor tales como metal, ya que pueden reducir el tiempo y el coste de fabricación, requiriendo menos energía para obtener un curado completo.

Descripción de la técnica relacionada

30 Desde hace años se han propuesto composiciones de recubrimiento en polvo termoendurecibles a baja temperatura como solución a este problema.

35 Por ejemplo la patente internacional WO 96/24628 describe composiciones de recubrimientos en polvo basadas en resinas epoxi específicas obtenidas a partir de la reacción a alta temperatura de resinas epoxi basadas en bisfenol A con resina de fenol-formaldehído epoxidada precalentada. Se añaden resinas epoxidadas de fenol-formaldehído (novolaca) para reducir la viscosidad de la resina (diluyente reactivo) y mejorar la fluidez del recubrimiento.

Por el contrario, se muestra que la mezcla física de las resinas epoxi no proporciona requisitos mecánicos/de flexibilidad similares a los informados en el ejemplo 2 (OK) frente al ejemplo comparativo 3.

40 La patente internacional WO 2004067650 describe resinas para recubrimientos en polvo que son curables por radiación. El curado por radiación se realiza después de fundir a una temperatura relativamente baja (140 °C durante 30 minutos), pero dichas composiciones curables requieren equipo especial para proporcionar curado por radiación (se necesita un horno equipado con rayos UV o de electrones).

45 Las patentes internacionales WO 2016012252, WO 2016012253 y WO 2016012254 describen recubrimientos en polvo para aplicaciones de bajo brillo obtenidos combinando dos recubrimientos en polvo de diferente reactividad basados en resina de poliéster con grupos ácido carboxílico y resina epoxi basada en bisfenol A. Las composiciones en polvo se consideran de "baja cocción" cuando pueden curarse a 160 °C.

50 La patente internacional WO 2018007373 describe una composición de recubrimiento en polvo curable a baja temperatura que comprende un componente de poliéster funcional poliácido A, un componente funcional poliepóxido B, un componente funcional polianhídrido C; y un catalizador de curado termoendurecible D. Esta composición que requiere la presencia de un componente funcional polianhídrido C que actúa como plastificante es más cara y válida sólo para una combinación específica de poliéster y endurecedor epoxi.

La patente internacional WO 2018150038 describe una composición de recubrimiento en polvo que contiene componentes (semi)cristalinos para curado a baja temperatura. El aglutinante comprende al menos 3 componentes: una resina de poliéster amorfa, una resina (semi)cristalina y una resina epoxi, que normalmente es una resina epoxi

de bisfenol A y fenol novolaca. La presencia de resina (semi)cristalina tiene un impacto negativo en la manipulación del recubrimiento, que es más difícil de solidificar después de la extrusión y de moler. Además, la composición de recubrimiento en polvo final tiende a formar grumos durante el almacenamiento en condiciones normales.

- 5 La patente europea EP 3 133 130 A1 describe composiciones de recubrimiento en polvo que comprenden un éter glicídico de bisfenol A, una resina epoxi novolaca, una mezcla de dos resinas de poliéster terminadas en carboxilo y un agente de curado.

Compendio de la invención

10 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de recubrimiento en polvo, capaz de curarse térmicamente a baja temperatura (composiciones de "baja cocción"), que pueda dar como resultado un recubrimiento, después del curado a baja temperatura como se define más adelante, que exhiba una excelente resistencia a los disolventes incluso si están saturados con disolventes. Además, la película obtenida al curar la composición de recubrimiento en polvo puede tener una excelente combinación de propiedades físicas tales como suavidad, flexibilidad (ahuecamiento), dureza y resistencia al amarilleado. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que las composiciones de recubrimiento en polvo curables térmicamente basadas en un aglutinante que comprenden 15 una mezcla de al menos una resina de poliéster con grupos de ácido carboxílico terminales, al menos una combinación específica de resina epoxi de bisfenol A y resina epoxi de fenol o cresol y un catalizador de curado, puede exhibir, al curar, una excelente combinación de propiedades físicas como suavidad, flexibilidad, dureza y, sobre todo, una durabilidad sobresaliente para la prueba de impregnación MEK.

20 Por lo tanto, se proporciona una composición de recubrimiento en polvo para curar a baja temperatura entre 100 °C y 150 °C que comprende:

- a. una resina A con función ácido carboxílico que es una resina de poliéster A que tiene grupos ácido carboxílico,
- b. una primera resina B1 con función glicídico que es una resina epoxi basada en bisfenol A que tiene grupos glicídico,
- c. una segunda resina B2 con función glicídico que es una resina epoxi novolaca de fenol o cresol que tiene grupos glicídico, y
- 25 d. Al menos un catalizador C de curado termoendurecible; cuya composición de recubrimiento en polvo se mezcla en seco con un recubrimiento en polvo que comprende:
 - a. Al menos una resina D de poliéster que contiene un grupo ácido carboxílico,
 - b. Al menos una resina E1 epoxi basada en bisfenol A,
 - c. Opcionalmente al menos una resina E2 epoxi novolaca de fenol o cresol, y
 - 30 d. Opcionalmente un catalizador F de curado termoendurecible.

Dicha composición de recubrimiento en polvo modificada es capaz de proporcionar un recubrimiento en polvo de bajo brillo (mate) a baja temperatura, muy suave, con buena resistencia a los disolventes y flexible.

Definiciones

35 Por "curado a baja temperatura" se entiende el curado a temperaturas inferiores a 150 °C, por ejemplo de 100 °C a 150 °C. La temperatura de curado es preferiblemente inferior a 140 °C, por ejemplo de 100 °C a 140 °C. Tras su aplicación y curado a esas temperaturas, las composiciones de recubrimiento de la invención permiten obtener acabados muy suaves y de alto brillo, demostrando buena resistencia a los disolventes y flexibilidad.

40 Una "resina" es típicamente un polímero que tiene grupos funcionales que es capaz de curar o reticular mediante reacciones que involucran a sus grupos funcionales, induciéndose dichas reacciones por medio de calor (composiciones termoendurecibles) y/o radiación (para composiciones curables por radiación), conectando las cadenas de polímeros se unen mediante la formación de enlaces covalentes (reticular) permanentes, lo que da como resultado una resina curada.

45 Por "grupo funcional" se entiende en la presente memoria un grupo de átomos unidos covalentemente dentro de una molécula, tal como por ejemplo un grupo ácido carboxílico (-COOH), un grupo hidroxilo (-OH) o un grupo oxirano (también llamado glicídico o epóxido), que es capaz de reaccionar con un grupo funcional de otra molécula. Por ejemplo, una resina de poliéster con funcionalidad de ácido carboxílico contiene grupos funcionales de ácido carboxílico que son capaces de reaccionar con los grupos funcionales de otra molécula, por ejemplo una resina epoxi que contiene grupos epóxido.

50 Los términos "amorfo" y "cristalino" (que a veces incluye "semicristalino") utilizados para caracterizar una resina o una composición de recubrimiento en polvo termoendurecible, son términos informales usados en la técnica para indicar

el carácter predominante de la resina o composición de recubrimiento en polvo termoendurecible relevante, respecto a su grado de cristalinidad. Una resina amorfa no tiene una temperatura de fusión (T_m), ya que se funde en un intervalo de temperaturas, mientras que una resina cristalina normalmente tiene una T_m . Una resina amorfa normalmente se define por su T_g . En el caso de que una resina cristalina tenga una T_g , entonces su T_g es menor que su T_m . Por " T_g " se entiende en la presente memoria la temperatura de transición vítrea. La T_g se mide usando DSC (calorimetría diferencial de barrido) como se describe en el presente documento.

El curado de la composición de recubrimiento en polvo termoendurecible de la invención se realiza usando calor y puede denominarse "curado por calor", por ejemplo usando lámparas IR (infrarrojas). Para mayor claridad, el término curado por calor no incluye curado por radiación tal como curado ultravioleta (UV) o inducido por haz de electrones.

Se aplica una composición de recubrimiento en polvo termoendurecible curable sobre un objeto, por ejemplo un artículo, y forma, después del curado térmico, una película o recubrimiento sobre el sustrato. Dicho recubrimiento puede denominarse pintura normalmente cuando la composición contiene pigmento(s).

Por "mezcla" o "mezcla física" se entiende una composición obtenida reuniendo 2 o más componentes sin transformación química y/o sin que tenga lugar ningún proceso que implique, por ejemplo, una reacción química entre los componentes. Por ejemplo, una mezcla "mezcla en seco" se obtiene mediante la mezcla física de 2 componentes o composiciones en polvo sin aplicación de calor.

Una composición que contiene resinas funcionales y, cuando está presente, catalizador de curado, siendo capaces estas resinas funcionales de reaccionar juntas para formar tras la cura (es decir, al reticular) la composición curada, a menudo se denomina componente aglutinante de una composición de recubrimiento. Se pueden añadir al aglutinante otros componentes como pigmentos, aditivos de flujo, etc. para formar la composición final aplicada sobre el objeto a formar después de curar un recubrimiento sobre el objeto.

Descripción detallada del invento

Resina de poliéster A

El poliéster A que contiene un grupo ácido carboxílico de la presente invención es una resina de poliéster que es un poliéster con funcionalidad ácido carboxílico. Normalmente se puede obtener haciendo reaccionar un poliol con un diácido y/o su anhídrido para formar un poliéster con funcionalidad hidroxilo, que luego se hace reaccionar con un ácido carboxílico orgánico polibásico (ácido policarboxílico) y/o su anhídrido.

El grupo ácido carboxílico que contiene la resina de poliéster A de la invención tiene en general un índice de acidez de al menos 50, preferiblemente al menos 60, más preferiblemente al menos 65 mg de KOH/g.

El índice de acidez de esta primera resina de poliéster A es en general como máximo 90, preferiblemente como máximo 80, más preferiblemente como máximo 75 mg de KOH/g.

Ventajosamente, esta resina de poliéster A tiene un índice de hidroxilo inferior a 10 mg de KOH/g.

Los constituyentes diácidos del poliéster A en general están compuestos de 50 a 90 por ciento molar de ácido tereftálico, y de 0 a 40 por ciento molar de otro constituyente diácido seleccionado entre uno o más diácidos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, tales como: ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido ftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeálico, ácido sebáico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido undodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico o los anhídridos correspondientes y cualquier mezcla de los mismos.

Mediante ácido carboxílico orgánico polibásico se pretende designar compuestos orgánicos que comprenden al menos 3 grupos ácido carboxílico. El ácido orgánico polibásico se puede usar en forma de ácido, en forma de anhídrido o como mezcla de ácidos y anhídridos. Los ácidos orgánicos polibásicos del poliéster A en general están presentes en una cantidad de 5 a 20 por ciento molar del total de ácidos y/o anhídridos del poliéster A. Los ácidos orgánicos polibásicos se seleccionan preferiblemente entre ácido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido trimelítico y anhídrido piromelítico y cualquier mezcla de los mismos. El anhídrido trimelítico es el más preferido.

Las resinas de poliéster A con funcionalidad de ácido carboxílico según la presente invención se preparan preferiblemente a partir de la reacción de apertura de anillo del grupo anhídrido de al menos uno, y más preferiblemente al menos 1,5 moles, de anhídrido del ácido carboxílico orgánico polibásico por mol de poliéster funcional hidroxilo.

Ventajosamente, la funcionalidad del primer poliéster A es superior a 2,0, preferiblemente 2,3 y más preferiblemente 2,5 (funcionalidad definida como el número medio de grupos ácidos por molécula como " M_n calculado"/(56100/AV).

El poliol que constituye el primer poliéster A puede contener 2 grupos OH, por ejemplo un glicol, o al menos 3 grupos OH, como por ejemplo glicerina.

Dicho glicol puede estar compuesto de 40 a 100 por ciento molar de neopentilglicol, y de 0 a 60 por ciento molar de otro constituyente de glicol seleccionado de uno o más glicoles alifáticos y/o cicloalifáticos, tales como: etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, bisfenol A hidrogenado, hidroxipivalato de neopentilglicol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol.

La resina de poliéster A con funcionalidad carboxilo de la presente invención tiene ventajosamente un peso molecular promedio en número (Mn) como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de al menos 1000, preferiblemente al menos 1400. El Mn de esta resina de poliéster A es preferiblemente como máximo 10000, más en particular es como máximo 5000, según lo determinado por GPC (usando patrones de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente, a 35 °C).

Ventajosamente, la resina de poliéster A con funcionalidad carboxilo de la presente invención es un poliéster amorfo. Los poliésteres semicristalinos como se mencionan son más difíciles de manipular durante la síntesis y en la formulación del recubrimiento en polvo. Es más difícil solidificar y triturar la resina después del colado y lo mismo durante la preparación del recubrimiento, con dificultades para solidificar el recubrimiento y sucesivamente durante el triturado. Posteriormente, durante el almacenamiento, el recubrimiento tiende a formar grumos.

La resina de poliéster A con funcionalidad carboxilo de la invención tiene ventajosamente una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 10 °C por minuto, de 30 a 90 °C. Preferiblemente, esta resina de poliéster A tiene una temperatura de transición vítrea superior a 40 °C, más preferiblemente superior a 45 °C.

La resina de poliéster A con funcionalidad carboxilo de la invención tiene ventajosamente una viscosidad de cono y placa de Brookfield según la norma ASTM D4287-88, medida a 175 °C, que oscila de 1000 a 10000 mPa.s.

Componente B1: resina epoxi de bisfenol A

El componente B1 es una resina epoxi que se puede obtener mediante reacción de bisfenol A y epiclorhidrina. Esta resina epoxi basada en bisfenol A se puede preparar a partir de la reacción de bisfenol A y epiclorhidrina, en donde el exceso de epiclorhidrina determina el peso molecular promedio en número de la resina epoxi (W.G. Potter: Epoxide Resins, Springer-Verlag, Nueva York 1970; Y. Tanaka et al. (eds.): Epoxy Resins Chemistry and Technology, Marcel Dekker, Nueva York 1973, capítulo 2, págs. 9-134).

Ejemplos comerciales de resinas epoxi basadas en bisfenol A disponibles son:

D.E.R. 661, D.E.R. 6116, D.E.R. 662, D.E.R. 663, D.E.R. 671 de Dow Chemical/Olin; Araldite GT 7004, Araldite GT 6248, Araldite GT 7071, Araldite GT 7072 de Huntsman /Jana; KD-211E, KD-21 1G, YD-012, KD-242G de Kukdo, Epotex epoxi YD901 y YD901H de Aditya Birla Chemicals.

El componente de resina epoxi B1 basada en bisfenol A de la presente invención tiene funcionalidad glicídilo. Preferiblemente tiene un peso equivalente de epoxi de al menos 450, preferiblemente al menos 465, más preferiblemente al menos 500 g/eq. El peso equivalente de epoxi de la resina epoxi B1 basada en bisfenol A es preferiblemente como máximo 725, más preferiblemente como máximo 675, incluso más preferentemente como máximo 575 g/eq.

La resina epoxi B1 basada en bisfenol A de la presente invención tiene ventajosamente un peso molecular promedio en número (Mn) como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de al menos 500, preferiblemente al menos 700, preferiblemente al menos 1000. El Mn de esta resina epoxi B1 basada en bisfenol A es preferiblemente como máximo 3000, más en particular es como máximo 2000, según lo determinado por GPC (usando patrones de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente, a 35 °C).

La resina epoxi B1 basada en bisfenol A de la invención tiene ventajosamente una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 10 °C por minuto, de 30 a 45 °C. Preferiblemente, esta resina epoxi B1 basada en bisfenol A tiene una temperatura de transición vítrea superior a 34 °C, más preferiblemente superior a 36 °C.

La resina epoxi B1 basada en bisfenol A de la invención tiene ventajosamente una viscosidad de cono y placa Brookfield según la norma ASTM D4287-88, medida a 150 °C, que oscila de 300 a 1500 mPa.s.

Ventajosamente, la funcionalidad de la resina epoxi B1 basada en bisfenol A es inferior a 2,0 (funcionalidad definida como el número medio de grupos ácidos por molécula como "Mn calculado"/EEW).

Componente B2

El componente de resina epoxi novolaca B2 de fenol o cresol de la presente invención se refiere a una resina epoxi novolaca que tiene grupos funcionales glicídilo.

Se puede preparar una novolaca de fenol, cresol, resorcinol, xilenol o naftol mediante la condensación catalizada por ácido de formaldehído con fenol, cresol, etc. La epoxidación de las novolacas con epíclorhidrina proporciona las novolacas epoxi.

5 Ejemplos de resinas epoxi novolacas disponibles comercialmente son: Araldite GY280, Kukdo YDCN 500-90P, YDCN-500-80P.

La resina epoxi novolaca B2 de fenol o cresol de la presente invención tiene preferiblemente un peso equivalente de epoxi de al menos 190 g/equivalente. Preferiblemente tiene un peso equivalente de epoxi comprendido entre 190 y 230 g/eq.

10 La resina epoxi novolaca B2 de fenol o cresol de la presente invención tiene ventajosamente un peso molecular promedio en número (Mn) como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de al menos 700, preferiblemente al menos 1200. El Mn de esta novolaca epoxi B2 de fenol o cresol la resina preferiblemente es como máximo 2000, más en particular es como máximo 1800, como se determina por GPC (usando patrones de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente, a 35 °C).

15 La resina epoxi novolaca B2 de fenol o cresol de la invención tiene ventajosamente una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 10 °C por minuto, de 38 a 53 °C. Preferiblemente, esta resina epoxi novolaca B2 de fenol o cresol tiene una temperatura de transición vítrea superior a 41 °C, más preferiblemente superior a 43 °C. La temperatura de transición vítrea de la resina epoxi novolaca B2 de fenol o cresol es preferiblemente mayor que la de la resina epoxi basada en bisfenol A.

20 La resina epoxi novolaca B2 de fenol o cresol de la invención tiene ventajosamente una viscosidad de cono y placa de Brookfield según la norma ASTM D4287-88, medida a 150 °C, que oscila de 1500 a 5000 mPa.s.

Ventajosamente, la funcionalidad de la resina epoxi novolaca B2 de fenol o cresol está comprendida entre 3,0 y 6,0 (funcionalidad definida como el número medio de grupos glicídilo por molécula como "Mn calculado"/EEW).

25 Ventajosamente la relación entre equivalentes de resina epoxi de bisfenol A (número de moles de grupos epoxi en la resina B1) y equivalentes de resina epoxi novolaca de fenol o cresol (número de moles de grupos epoxi en B2) está comprendida entre 70/30 y 55/45. Ventajosamente, la relación entre equivalentes de grupo ácido carboxílico del poliéster A (número de moles de grupos carboxílicos en la resina A) y equivalentes del componente B (es decir, la suma de grupos epoxi en B1 y B2) está comprendida entre 25/75 y 55/45, preferentemente entre 25/75 y 45/55.

30 Es importante en la presente invención usar ambos tipos de resinas epoxi B1 y B2 en combinación con la resina de poliéster A. Se observó que la mezcla física de distintas resinas B1 y B2 puede proporcionar mejores resultados que usar una resina epoxi que tenga partes de novolaca y bisfenol combinados químicamente después de la reacción a alta temperatura como se enseña en la técnica anterior. La mezcla física de las resinas B1 y B2 permite una mayor libertad en la elección de componentes, a menor costo y más fácil fabricación y puede proporcionar mejores resultados en términos de propiedades obtenidas.

35 Catalizador C

El catalizador de curado termoendurecible C puede seleccionarse del grupo que consiste en aminas, imidazoles, fosfinas, sales de amonio, sales de fosfonio, catalizadores de amina o fosfina bloqueados, catalizadores encapsulados y combinaciones de los mismos, preferiblemente combinación de halogenuro de arilfosfonio e imidazoles, más preferiblemente bromuro de etil-trifenilfosfonio con 2-metil-imidazol.

40 El % total de catalizador de curado termoendurecible C en el aglutinante está entre 0,8 y 3 %. Cuando se usa una combinación de catalizadores, la relación entre 2 catalizadores puede estar entre 0/100 y 100/0.

45 En una realización, la composición de recubrimiento en polvo según la invención no comprende resinas de poliéster que contengan grupos carboxilo cristalinos o semicristalinos con un índice de acidez promedio aritmético de 15 a 80 mg de KOH/g. Más preferiblemente, la composición según la invención no comprende resinas de poliéster que contengan grupos carboxilo cristalinos o semicristalinos. La presencia de resina (semi)cristalina está impactando negativamente el manejo del recubrimiento y conduciría a una composición que es más difícil de solidificar después de la extrusión y más difícil de moler. Además, la composición de recubrimiento en polvo final que comprende resina (semi)cristalina tiende a formar grumos durante el almacenamiento en condiciones normales.

50 En esta realización, el índice de acidez promedio se calcula a partir del índice de acidez del componente de resina de poliéster individual y su proporción en las resinas de poliéster que contienen el grupo carboxilo cristalino o semicristalino. Las resinas de poliéster cristalinas o semicristalinas que contienen carboxilo excluidas de la composición de la invención son aquellas que están basadas en ácidos policarboxílicos y polioles. Los ácidos policarboxílicos son p. ej. ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales con que tienen de 2 a 22 grupos metileno y/o ácido tereftálico/ácido isoftálico en cantidades de al menos un 85 % en moles, basado en la cantidad total de todos los ácidos

policarboxílicos usados. Como se pueden usar polioles. p. ej. entre otros alcoholes (ciclo)alifáticos con que tienen de 2 a 10 átomos de C. Ejemplos de resinas de poliéster (semi)cristalinas o cristalinas excluidas son aquellas fabricadas a partir de ácidos policarboxílicos tales como ácido succínico y/o sus anhídridos o derivados y, como poliol, 1,4-butanodiol.

5 Resina de poliéster D

La resina de poliéster D es típicamente un poliéster que contiene un grupo ácido carboxílico. Normalmente se puede obtener haciendo reaccionar un poliol con un diácido y/o su anhídrido para formar un poliéster con funcionalidad hidroxilo, que luego se hace reaccionar con un ácido carboxílico orgánico polibásico (ácido policarboxílico) y/o su anhídrido.

10 Preferiblemente, esta resina de poliéster D tiene un índice de acidez de como máximo 40 mg de KOH/g. El poliéster D que contiene el grupo ácido carboxílico de la invención tiene en general un índice de acidez de como máximo 30, preferiblemente como máximo 25, más preferiblemente como máximo 22 mg de KOH/g. El índice de acidez de este poliéster D es en general de al menos 10, preferiblemente de al menos 14, más preferiblemente de al menos 17 mg de KOH/g.

15 Ventajosamente, este poliéster D tiene un índice de hidroxilo inferior a 7 mg de KOH/g.

Los constituyentes diácidos del poliéster D en general están compuestos de 70 a 100 por ciento molar de ácido tereftálico, y de 0 a 30 por ciento molar de otro constituyente diácido seleccionado entre uno o más diácidos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, tales como: ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido ftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeálico, ácido sebálico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido undodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico o los anhídridos correspondientes y cualquier mezcla de los mismos.

Mediante ácido carboxílico orgánico polibásico se pretende designar compuestos orgánicos que comprenden al menos 3 grupos ácido carboxílico. Los ácidos orgánicos polibásicos del poliéster D en general están presentes en una cantidad de 0 a 2 por ciento molar del total de ácidos y/o anhídridos del poliéster D. El ácido o anhídrido polibásico se selecciona preferiblemente de ácido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido trimelítico y anhídrido piromelítico y cualquier mezcla de los mismos.

El anhídrido trimelítico es el más preferido.

El constituyente poliol del segundo poliéster D puede ser un diol, por ejemplo un glicol, o un triol tal como glicerina.

30 Dicho glicol puede estar compuesto de 70 a 100 por ciento molar de neopentilglicol, y de 0 a 30 por ciento molar de otro constituyente de glicol seleccionado de uno o más glicoles alifáticos y/o cicloalifáticos, tales como: etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, bisfenol A hidrogenado, hidroxipivalato de neopentilglicol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol.

35 El poliéster D con funcionalidad carboxilo de la presente invención tiene ventajosamente un peso molecular promedio en número (Mn) como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de al menos 2000, preferiblemente al menos 3000. El Mn de este primer poliéster A es preferiblemente como máximo 10000, más en particular es como máximo 5000, como se determina por GPC (usando patrones de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente, a 35 °C).

40 El segundo poliéster D con funcionalidad carboxilo de la invención tiene ventajosamente una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 10 °C por minuto, de 30 a 90 °C. Preferiblemente, este segundo poliéster D tiene una temperatura de transición vítrea superior a 40 °C, más preferiblemente superior a 45 °C.

El segundo poliéster D con funcionalidad carboxilo de la invención tiene ventajosamente una viscosidad de cono y placa de Brookfield según la norma ASTM D4287-88, medida a 200 °C, que oscila de 3000 a 20000 mPa.s.

45 Ventajosamente, el segundo poliéster D con funcionalidad carboxilo de la presente invención es un poliéster amorfo.

Ventajosamente, la funcionalidad del segundo poliéster D es inferior a 2,2, preferiblemente 2,1 o 2,0 o 1,8 y más preferiblemente inferior a 1,5 (funcionalidad definida como el número medio de grupos ácidos por molécula como "Mn calculado"/(561 00/AV).

50 Resina E1

La resina epoxi E1 basada en bisfenol A de la presente invención es una resina epoxi con funcionalidad glicidilo que se puede preparar a partir de la reacción de bisfenol A y epiclorhidrina. Dicha resina epoxi E1 basada en bisfenol A se

puede preparar a partir de la reacción de bisfenol A y epíclorhidrina, en donde el exceso de epíclorhidrina determina el peso molecular promedio en número de la resina epoxi (W. G. Potter: Epoxide Resins, Springer-Verlag, Nueva York 1970; Y. Tanaka et al. (eds.): Epoxy Resins Chemistry and Technology, Marcel Dekker, Nueva York 1973, Capítulo 2, págs. 9-134).

- 5 Ejemplos comerciales de resinas epoxi basadas en bisfenol A disponibles son D.E.R. 662, D.E.R. 663, D.E.R. 671 de Dow Chemical/Olin; Araldite GT 7004, Araldite GT 6248, Araldite GT 7071, Araldite GT 7072, de Huntsman/Jana; KD-211E, KD-211G, YD-012, KD-242G de Kukdo.

10 La resina epoxi E1 basada en bisfenol A de la presente invención tiene preferiblemente un peso equivalente de epoxi de al menos 450 g/equivalente. Preferiblemente, la resina E1 tiene un peso equivalente de epoxi de al menos 450, preferiblemente al menos 465, más preferiblemente al menos 500 g/eq. El peso equivalente de epoxi de la resina epoxi basada en bisfenol E es como máximo 725, preferiblemente como máximo 675, más preferiblemente como máximo 575 g/eq.

15 La resina epoxi E1 basada en bisfenol A de la presente invención tiene ventajosamente un peso molecular promedio en número (Mn) como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de al menos 500, preferiblemente al menos 1000. El Mn de esta resina epoxi E1 basada en bisfenol A preferiblemente es como máximo 3000, más en particular es como máximo 2000, como se determina por GPC (usando patrones de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente, a 30 °C).

20 La resina epoxi E1 basada en bisfenol A de la invención tiene ventajosamente una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 10 °C por minuto, de 30 a 45 °C. Preferiblemente, esta resina epoxi E1 basada en bisfenol A tiene una temperatura de transición vítrea superior a 34 °C, más preferiblemente superior a 36 °C.

La resina epoxi E1 basada en bisfenol A de la invención tiene ventajosamente una viscosidad de cono y placa de Brookfield según la norma ASTM D4287-88, medida a 150 °C, que oscila de 300 a 1500 mPa.s.

25 Ventajosamente, la funcionalidad de la resina epoxi E1 basada en bisfenol A es inferior a 2,0 (funcionalidad definida como el número medio de grupos ácidos por molécula como "Mn calculado"/EEW).

Resina E2 opcional

La resina epoxi novolaca E2 de fenol o cresol opcional de la presente invención es una resina epoxi novolaca que tiene funcionalidad glicídilo.

30 Se puede preparar una novolaca de fenol, cresol, resorcinol, xilenol o naftol mediante la condensación catalizada por ácido de formaldehído con fenol o cresol, etc. La epoxidación de las novolacas con epíclorhidrina proporciona las novolacas epoxi.

Ejemplos de resinas epoxi novolacas disponibles comercialmente son: Araldite GY280, Kukdo YDCN 500-90P, YDCN-500-80P.

35 La resina E2 tiene preferiblemente un peso equivalente de epoxi de al menos 190 g/equivalente. Preferiblemente tiene un peso equivalente de epoxi entre 190 y 230 g/eq.

40 La resina E2 de la presente invención tiene ventajosamente un peso molecular promedio en número (Mn) como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de al menos 700, preferiblemente al menos 1200. El Mn de esta resina epoxi novolaca E2 de fenol o cresol es preferiblemente de como máximo 2000, más en particular es como máximo 1800, como se determina por GPC (usando patrones de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente, a 35 °C).

La resina epoxi novolaca E2 de fenol o cresol de la invención tiene ventajosamente una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 10 °C por minuto, de 38 a 53 °C.

45 Preferiblemente, esta resina epoxi novolaca E2 de fenol o cresol tiene una temperatura de transición vítrea superior a 41 °C, más preferiblemente superior a 43 °C. La temperatura de transición vítrea de la resina epoxi novolaca E2 de fenol o cresol es preferiblemente mayor que la de la resina epoxi E1 basada en bisfenol A.

La resina epoxi novolaca E2 de fenol o cresol de la invención tiene ventajosamente una viscosidad de cono y placa de Brookfield según la norma ASTM D4287-88, medida a 150 °C, que oscila entre 1500 y 5000 mPa.s.

50 Ventajosamente, la funcionalidad de la resina epoxi novolaca E2 de fenol o cresol está comprendida entre 3,0 y 6,0 (funcionalidad definida como el número medio de grupos glicídilo por molécula como "Mn calculado"/EEW).

Ventajosamente, la relación entre equivalentes de resina epoxi E1 de bisfenol A y equivalentes de resina epoxi

novolaca E2 de fenol o cresol está entre 100/0 y 90/10.

Ventajosamente, la relación entre equivalentes de grupo ácido carboxílico del poliéster D y equivalentes del componente E (E1+E2) está entre 45/55 y 55/45.

Catalizador F opcional

5 El catalizador de curado termoendurecible F puede seleccionarse del grupo que consiste en aminas, imidazoles, fosfinas, sales de amonio, sales de fosfonio, catalizadores de amina o fosfina bloqueados, catalizadores encapsulados y combinaciones de los mismos, preferiblemente la combinación de halogenuro de arilfosfonio e imidazoles, más preferiblemente bromuro de etil-trifenilfosfonio con 2-metil-imidazol.

10 El % total de catalizador de curado termoendurecible F en el aglutinante está entre 0 y 0,5 %. Ventajosamente, la relación en peso entre el recubrimiento en polvo basado en los componentes A, B (B1+B2) y C y el recubrimiento en polvo basado en los componentes D, E (E1+E2) y F está comprendida entre 70/30 y 40/60.

Ventajosamente, el brillo del recubrimiento final obtenido con una mezcla mezclada en seco como se define anteriormente es inferior al 40 % a 60°.

15 Las resinas de poliéster A y D según la presente invención se pueden preparar usando técnicas de esterificación convencionales bien conocidas en la técnica.

Los poliésteres se preparan preferentemente según un procedimiento que consiste en una o más etapas de reacción. Para la preparación de estos poliésteres se usa un reactor convencional equipado con un agitador, una entrada de gas inerte (nitrógeno), un termopar, una columna de destilación conectada a un condensador enfriado por agua, un separador de agua y un tubo de conexión al vacío. Las condiciones de esterificación usadas para preparar los poliésteres son convencionales, concretamente se puede usar un catalizador de esterificación estándar, tal como óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, trioctoato de n-butilestaño, óxido de monobutilestaño, oxalato de estaño, ácido sulfúrico o un ácido sulfónico, en una cantidad del 0,0 al 0,50 % en peso de los reactivos y opcionalmente, pueden añadirse estabilizadores del color, por ejemplo, estabilizadores de tipo fosfonito y fosfito tales como fosfito de tributilo, fosfito de trifenilo, en una cantidad del 0 al 1 % en peso de los reactivos. La poliesterificación se lleva a cabo generalmente a una temperatura que aumenta gradualmente de 130 °C a aproximadamente 190 a 250 °C, primero bajo presión normal y luego, cuando sea necesario, bajo presión reducida al final de cada etapa del proceso, mientras se mantienen estas condiciones operativas hasta obtener un poliéster con el índice de hidroxilo y/o ácido deseado. El grado de esterificación se monitoriza determinando la cantidad de agua formada durante la reacción y las propiedades del poliéster obtenido, por ejemplo, índice de hidroxilo, índice de acidez y viscosidad. Los aditivos finales, incluidos los catalizadores, se pueden añadir en el reactor, mientras se descarga y/o en la preparación de recubrimiento en polvo, durante la extrusión o el mezclado.

Los componentes epoxi termoendurecibles B1, B2, E1 y E2 se pueden obtener mezclando en seco las resinas epoxi usando un procedimiento de mezcla mecánica como el disponible para la premezcla de los constituyentes de la pintura en polvo. Tanto la resina epoxi de bisfenol A como la resina epoxi novolaca también se pueden mezclar mediante extrusión, como una extrusora Buss Ko-Kneter o APV.

Se pueden añadir componentes adicionales a los componentes de la segunda mezcla física D, E1, E2, F y/o a la primera mezcla física que comprende A, B1, B2 y C.

Además de los componentes descritos anteriormente, las composiciones dentro del alcance de la presente invención también pueden incluir uno o más componentes tales como agentes de control de flujo, por ejemplo ADDITOL®P 896, MODAFLOW® P 6000 (ALLNEX), RESIFLOWOP-67 y PV5 (WORLEE), ACRONAL®4F, ACRONAL®8820 (BASF), BYK360 y BYK®361 (BYK Chemie) agentes desgasificantes como benzoína (BASF), cargas, absorbentes de luz ultravioleta como TINUVIN®900 (BASF), estabilizadores de luz de aminas impedidas como TINUVIN®144 (BASF), otros agentes estabilizantes como TINUVIN®312 y 1130 (BASF), antioxidantes como IRGANOX®1010 (BASF) y estabilizadores del tipo fosfonito o fosfito como IRGAFOS®168 (BASF), ULTRANOX® 626 (ADDIVANT) o HOSTANOX®P-EPQ (CLARIANT), pigmentos y colorantes.

Se pueden preparar lacas tanto pigmentadas como transparentes. En la composición de esta invención se pueden utilizar una variedad de tintes y pigmentos. Ejemplos de pigmentos y colorantes útiles son: óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc y similares, hidróxidos metálicos, polvos metálicos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, silicatos tales como silicato de amonio, negro de humo, talco, arcilla china, barita, azul hierro, azul plomo, rojo orgánico, granate orgánico y similares.

La composición en polvo termoendurecible normalmente contiene menos del 50 % en peso de estos componentes adicionales.

Los componentes de la composición según la invención se pueden mezclar mediante mezclado en seco en una mezcladora o batidora (por ejemplo, mezcladora de tambor). A continuación, la premezcla generalmente se

homogeneiza a temperaturas que oscilan de 50 a 120 °C en una extrusora de un solo tornillo como la BUSS-Ko-Kneter o una extrusora de doble tornillo como la PRISM o APV. El extruido, cuando se enfría, generalmente se muele hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula que oscila de 10 a 150 µm. La composición en polvo se puede depositar sobre el sustrato mediante el uso de una pistola pulverizadora tal como una pistola electrostática CORONA o una pistola pulverizadora TRIBO con carga por fricción. Por otra parte, también se pueden usar métodos bien conocidos de deposición de polvo, tales como la técnica del lecho fluidizado. Después de la deposición, el polvo generalmente se calienta con diferentes métodos de calentamiento, incluido IR, a una temperatura entre 100 y 150 °C, preferiblemente a aproximadamente 130 °C, lo que hace que las partículas fluyan y se condensen para formar un recubrimiento suave, uniforme, continuo y sin cráteres sobre la superficie del sustrato.

- 10 Las composiciones en polvo termoendurecibles según la invención proporcionan una fluidez excepcional y permiten obtener desde recubrimientos brillantes hasta recubrimientos de bajo brillo, excelentes propiedades mecánicas y resistencia a los disolventes.

También son un objeto de la presente invención los sustratos total o parcialmente recubiertos en donde el material de recubrimiento usado es una composición de recubrimiento en polvo termoendurecible según la invención.

15 Métodos

1. Índice de acidez

- Se pesa con precisión una cantidad de resina en un matraz cónico de 250 ml. Luego se añaden 50 - 60 ml de tetrahidrofurano. La disolución se calienta suavemente hasta que la resina se disuelva por completo y asegurándose de que la disolución no hierva. La disolución se enfría a temperatura ambiente, luego se añaden 3 gotas de fenolftaleína antes de titularla con hidróxido de potasio estándar hasta alcanzar el punto final. El índice de acidez se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Índice de acidez (mg KOH/g)} = \text{mL} \times \text{N} \times 56,1 / \text{g}$$

g= Masa de Resina

N= normalidad de la disolución de hidróxido de potasio

25 2. Viscosidad

- La viscosidad se mide siguiendo la norma ASTM D 4287 usando el viscosímetro Brookfield CAP 2000 (velocidad variable) para la determinación de la viscosidad de poliésteres de alta viscosidad. Se seleccionan la temperatura y la velocidad requeridas. Se coloca una pequeña cantidad de la muestra de resina sobre la placa calentada de modo que cuando se baja el cono, un pequeño exceso se extiende por el costado. Iniciar la rotación del husillo. La muestra se desgasifica completamente subiendo y bajando el cono varias veces, mientras se detiene el botón de rotación del cono. Una vez completamente desgasificado, se toma una lectura. Este proceso se repite hasta que se obtiene una lectura estable más alta reproducible.

3. Tg por DSC

- Los valores de Tg presentados en la presente memoria son los Tg del punto medio determinados en el punto de inclinación de la curva DSC. La curva DSC se determinó utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

4. Peso molecular por GPC

- El peso molecular promedio en peso y en número y la distribución de masa molecular de los polímeros se determinaron con la cromatografía de permeación en gel (GPC) en HPLC Perkin-Elmer con detector de índice de refracción (RI) usando como eluyente tetrahidrofurano grado HPLC a 35 °C y tres columnas PLgel 100-1000-10000 A (300x7,8 mm) de 5 micrómetros, Servicios de patrones de polímeros (PSS) usando patrones de poliestireno (intervalo de M de 162 a 96000 Daltons) y tolueno añadido en cada muestra como pico marcador de flujo.

5. Funcionalidad

Funcionalidad definida como el número promedio de grupos ácido o glicidilo por molécula como se calcula por $M_n/(56100/AV)$ o M_n/EEW .

45 6. Peso equivalente de epoxi (EEW)

El peso equivalente de epoxi es el peso de un compuesto epoxi que contiene exactamente un mol de grupos epoxi, expresado en g/mol.

Se pesa con precisión una cantidad de resina equivalente a 0,7-0,8 equivalentes de miliepóxido en un matraz cónico

de 250 ml. A continuación, se añaden 20 ml de cloruro de metileno. La disolución se calienta suavemente hasta que la resina se disuelva por completo y asegurándose de que la disolución no hierva. La disolución se enfría a temperatura ambiente. Luego, con una probeta se añaden aproximadamente 0,5-1 g de polvo de bromuro de tetraetilamonio y 4-6 gotas de indicador cristal violeta (el color cambia de azul a verde).

- 5 Luego se titula inmediatamente mediante agitación magnética con la disolución de ácido perclórico 0,1 N hasta alcanzar el punto final.

Cálculo

$$\text{Peso equivalente de epóxido} = (P \cdot 1000) / ((V - V_0) \cdot N) \text{ g/equivalentes de epoxi}$$

Dónde:

- 10 V = ml de disolución de ácido perclórico 0,1 N usada para titular la muestra
 V₀ = ml de disolución de ácido perclórico 0,1 N usada para titular la disolución blanco
 N = normalidad del ácido perclórico
 P = peso de la muestra expresado en gramos

Ejemplos

- 15 Las composiciones de recubrimiento en polvo que se muestran en las tablas 8 y 9 son de acuerdo con la invención. Las composiciones mostradas en las tablas 1-7 son composiciones de referencia.

Ejemplo 1 Poliéster A:

- 20 Se colocaron 1194,8 partes de neopentilglicol y 285,8 partes de dietilenglicol en un matraz de fondo redondo convencional de cuatro bocas equipado con un agitador, una columna de destilación conectada a un condensador enfriado por agua, una entrada para nitrógeno y un termómetro unido a un termorregulador. Los contenidos del matraz se calentaron, mientras se agitaba bajo nitrógeno, hasta una temperatura de alrededor de 140 °C, momento en el que se añadieron 1914,1 partes de ácido tereftálico, 206,3 partes de ácido adípico y 4,0 partes de oxalato de estaño. La reacción continuó a 240 °C bajo presión atmosférica hasta que se destiló aproximadamente el 95 % de la cantidad teórica de agua y se obtuvo un prepolímero funcionalizado con hidroxilo transparente.

- 25 Al prepolímero de la primera etapa a 200 °C, se añadieron 3,2 partes de fosfito de trifenilo y a una temperatura de 235 °C se aplicó gradualmente un vacío de 50 mm Hg. Una vez que se alcanzaron el índice de acidez y la viscosidad objetivo, el poliéster se enfrió a 200 °C y se añadieron 414 partes de anhídrido trimelítico y 52,6 partes de bromuro de trifenilfosfonio (BETP). Después de 60' se obtuvieron las siguientes características:

Índice de acidez 69,5 mg KOH/g

- 30 Brfid (Cono/Placa) 4800 mPa.s a 175 °C

Tg (DSC) 53 °C

Distribución de peso molecular de: Mn 2051 / Mw 6217 Funcionalidad: 2,6

Ejemplo 2 Poliéster E:

- 35 Se colocaron 1489,7 partes de neopentilglicol, 72,0 partes de etilenglicol y 8,6 partes de trimetilolpropano en un matraz de fondo redondo convencional de cuatro bocas equipado con un agitador, una columna de destilación conectada a un condensador enfriado por agua, una entrada para nitrógeno y un termómetro conectado a un termorregulador. Los contenidos del matraz se calentaron, mientras se agitaba bajo nitrógeno, hasta una temperatura de alrededor de 140 °C, momento en el que se añadieron 2340 partes de ácido tereftálico y 9,0 partes de trisoctanoato de butil-estaño. La reacción continuó a 240 °C bajo presión atmosférica hasta que se destiló aproximadamente el 95 % de la cantidad teórica de agua y se obtuvo un prepolímero funcionalizado con hidroxilo transparente. Al prepolímero de la primera etapa a 200 °C, se añadieron 247,7 partes de ácido adípico y 3,2 partes de fosfito de trifenilo y después de 3 horas se aplicó gradualmente un vacío de 50 mm Hg. Una vez que se alcanzaron el índice de acidez y la viscosidad objetivo, el poliéster se enfrió a 200 °C y se obtuvieron las siguientes características:

Índice de acidez 19,4 mg KOH/g

- 45 Brfid (Cono/Placa) 8400 mPa.s a 200 °C

Tg (DSC) 53 °C

Distribución de peso molecular: Mn: 3800, Mw: 12962

Funcionalidad: 1,3

Tipo de resina epoxi Bisfenol A:

Peso equivalente de epoxi: 525 g/equivalente:

5 Brfld (Cono/Placa) 700 mPa.s a 150 °C

Tg (DSC) 38 °C

Distribución de peso molecular: Mn: 720 y Mw 2317

Funcionalidad: 1,4

Epoxi novolaca de cresol:

10 Peso equivalente de epoxi: 205 g/equivalente:

Brfld (Cono/Placa) 2400 mPa.s a 150 °C

Tg (DSC) 45,5 °C

Distribución de peso molecular: Mn: 853 y Mw 2767

Funcionalidad: 4,2

15 Los poliésteres y las resinas epoxi, como se ilustran anteriormente, se formularon luego a un polvo según la formulación que se menciona a continuación.

Formulación de pintura blanca.

Aglutinante	72,7
Kronos TR2160	25,3
Modaflow P 6000	1,3
Benzoína	0,7

La composición del aglutinante de las diferentes formulaciones en polvo se proporciona en la siguiente tabla.

20 Los polvos se prepararon primero mezclando en seco en una bolsa los diferentes componentes sólidos y luego mediante homogeneización en la masa fundida usando una extrusora ZSK-30P a una temperatura de extrusión de aproximadamente 100 °C con una velocidad de 450 rpm. Luego la mezcla homogeneizada se enfrió y se molió con Vortisiv. Posteriormente el polvo fue tamizado para obtener un tamaño de partícula inferior a 200 mallas. El polvo así obtenido se depositó sobre MDF o Q-Panel CRS 0,05 cm x 7,62 cm x 12,7 cm (0,02" X 3" X 5 pulgadas) mediante deposición electrostática utilizando la pistola pulverizadora GEMA - Optiflex-2. Con un espesor de película de aproximadamente 3 mils (aproximadamente 70 micrómetros), los paneles se curaron con IR o se transfirieron a un horno ventilado con aire, donde se realizó el curado durante 15 minutos a una temperatura de 125 °C.

Las formulaciones de recubrimiento en polvo (componentes y cantidades) se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

Fila	Componente	Polvo 1	Polvo 2	Polvo 3	Polvo 4R	Polvo 5R
1	Poliéster 1	50	50	50	50	
2	2 metil-imidazol	0,55	0,4	0,3	0,3	
3	Poliéster del ejemplo 6 WO96/24628					37
4	Tipo epoxi de Bisfenol A	42	42	42	50	
5	Epoxi novolaca de cresol	8	8	8		

Fila	Componente	Polvo 1	Polvo 2	Polvo 3	Polvo 4R	Polvo 5R
6	Resina epoxi del Ejemplo 1 WO96/24628					33
7	MODAFLOW P 6000	1,8	1,8	1,8	1,8	1
8	Benzoína	1	1	1	0,5	
9	1,3-fenoxi-2-propanol al 98 %					1
10	Dióxido de titanio KRONOS TR 2160	35	35	35	35	28
11	Total	138,35	138,2	1338,18	137,6	100

Tabla 2

Fila	Relación	Polvo 1	Polvo 2	Polvo 3	Polvo 4R
1	Relación equivalente grupos de ácido carboxílico / equiv. de grupos epoxi	34 / 66	34 / 66	34 / 66	39 / 61
2	Relación equivalente de epoxi bisfenol A / equiv. de epoxi novolaca	67 / 33	67 / 33	67 / 33	100 / 0
3	% del catalizador total en el aglutinante	1,3	1,2	1,1	1,1

5 Las características de la pintura para los recubrimientos acabados obtenidos a partir de un aglutinante según la invención (Polvo 1. Polvo 2. Polvo 3) y las referencias (Polvo 4R y 5R) se dan en la tabla 2.

Tabla 3

Fila	Propiedad	Polvo 1	Polvo 2	Polvo 3	Polvo 4R	Polvo 5R
1	Tiempo de gel a 200 °C	30	31	32	31	
2	Tiempo de gel a 180 °C	35				107
3	Flujo de píldora	41	44	47	43	
4	MEK 50 DLR (10@125)	3	3	3	1	
5	Impacto (F): 10 a 125 °C	20	20	20	0	
6	Ventosa Erichsen DIN 53156 20' a 140 °C mm	10,7				7,5
7	Brillo a (60°) 10' a 125 °C	104	104	104	104	
8	Suavidad (MDF) PCI	7	7	7	7	

10 En la misma tabla se dan, a modo de ejemplos comparativos (Polvo 4R y Polvo 5R), los rendimientos de la pintura de recubrimientos acabados obtenidos a partir de un aglutinante a) exento de epoxi novolaca de cresol, o basados en la combinación de epoxi bisfenol A y epoxi novolaca líquida a partir del ejemplo descrito en la patente internacional WO96/24628.

Fila 1 y Fila 2: indican el tiempo de gel medido específicamente a 200 °C y 180 °C

Fila 3: indica el flujo de fusión en mm medido a 140 °C, donde un flujo corto está relacionado con una piel de naranja fuerte, mientras que uno más largo representa un recubrimiento más suave.

15 Fila 4: indica la resistencia a MEK, que corresponde a la apariencia de la superficie de la película curada (1 = pobre a

4 = excelente) después de 50 movimientos dobles de frotamiento (de ida y vuelta) con un algodón impregnado con MEK que afecta negativamente.

Fila 5: indica la resistencia al impacto inverso según la norma ASTM D2794. El impacto más alto que no agrieta el recubrimiento se registra en kg.cm.

5 Fila 6: indicó la ventosa Erichsen según la norma DIN53156.

Fila 7: indica el brillo a 60° de los recubrimientos en polvo.

Fila 8: indica la evaluación visual donde 10 representa un recubrimiento muy suave de alto brillo y 1 representa un recubrimiento fuerte de piel de naranja con un valor de brillo reducido de 60°.

10 Los polvos de acuerdo con la invención (Polvo 1, Polvo 2 y Polvo 3) produjeron recubrimientos suaves y agradables con muy buena fluidez y resistencia a los disolventes al curar a 125 °C durante 10 minutos.

Además del brillo y la fluidez comparables al recubrimiento Polvo 4R, las composiciones de recubrimiento en polvo de la invención proporcionaron una excelente resistencia a los disolventes y una flexibilidad que no se puede lograr a estas bajas temperaturas con los polvos comerciales estándar usados actualmente basados en poliéster.

15 Se han realizado pruebas adicionales modificando la relación Poliéster A/ Epoxi B1+B2 y usando diferente porcentaje y catalizador C.

Tabla 4

Fila	Componente	Polvo 6	Polvo 7	Polvo 8	Polvo 9
1	Poliéster 1	65,6	65,6	65,9	45,5
2	2-metil-imidazol	1,2			
3	Bromuro de trifenil-etil-fosfonio		0,7		0,5
4	Tipo epoxi Bisfenol A	28,9	28,9	28,6	45,5
5	Epoxi novolaca de cresol	5,5	5,5	5,5	9
6	MODAFLOW P 6000	1,8	1,8	1,8	1,8
7	Benzoína	1	1	1	1
8	Dióxido de titanio KRONOS TR 2160	35	35	35	35
9	Total	139,0	138,5	137,8	138,3

Tabla 5

Fila	Relación	Polvo 6	Polvo 7	Polvo 8	Polvo 9
1	Relación equivalente de grupos de ácido carboxílico / equiv. de grupos epoxi	50 / 50	50 / 50	50 / 50	30 / 70
2	Relación equivalente de epoxi bisfenol A / equiv. de epoxi novolaca	67 / 33	67 / 33	67 / 33	67 / 33
3	% del catalizador total en el aglutinante	2,2	1,7	1,0	1,2

Tabla 6

Fila	Propiedad	Polvo 6	Polvo 7	Polvo 8	Polvo 9
1	TIEMPO DE GEL a 200 °C	28	29	38	28
2	TIEMPO DE GEL a 140 °C	100	99	160	97
3	Flujo de píldora	39	38	45	37
4	MEK 50 DLR (10@125)	3,5	3,5	3,5	3,5
5	Impacto (F): 10 a 125°C	20	20	10	20
6	Ventosa Erichsen DIN 53156 20' a 140°C mm				
7	Brillo a (60°) 10' a 125 °C	102	103	103	101
8	Suavidad (MDF) PCI	6	8	9	6

El polvo 1 también pudo proporcionar, a esta baja temperatura, un recubrimiento mate en combinación con un recubrimiento en polvo seleccionado basado de manera similar en una formulación de pintura blanca.

5 Formulación de pintura blanca

Aglutinante	73,0
Kronos TR2160	25,0
Modaflow P 6000	1,3
Benzoína	0,7

La Tabla 7 muestra los detalles (componentes y cantidades) del polvo 10.

Tabla 7

Fila	Componente	Polvo 10
1	Poliéster 2	84,0
2	Epoxi estándar (bisfenol A)	18,0
3	MODAFLOW P 6000	1,8
4	Benzoína	1,0
5	Dióxido de titanio KRONOS TR 2160	35,0
6	Total	139,8

- 10 El polvo 10 se ha preparado de manera similar y se ha probado el tiempo de gelificación a 200 °C y se encontró que es superior a 600 segundos.

Al mezclar en seco la composición de recubrimiento en polvo 10 en diferentes relaciones con el polvo 1, se había encontrado sorprendentemente que era posible obtener un nivel de brillo bajo manteniendo al mismo tiempo una muy buena fluidez y resistencia a los disolventes como se indica en la tabla 8.

Tabla 8

Fila		Polvo d 11	Polvo 12	Polvo 13	Polvo 14
1	Partes del polvo 1	50	60	70	80
2	Partes del polvo 10	50	40	30	20
3	Curado IR 10'@125 °C				
4	Soporte	MDF	MDF	MDF	MDF
5	Brillo a 60°	31	35	37	67
6	PCI de suavidad	8	8	8	7
7	MEK 50 DLR	3	3	3	3
Fila 6: indica el brillo a 60° de los recubrimientos en polvo según lo solicitado para el recubrimiento mate.					

El brillo, la suavidad y la resistencia a los disolventes son bastante estables en una amplia gama de relaciones entre los polvos de 2 componentes.

- 5 Se observa un comportamiento similar sustituyendo la composición de recubrimiento en polvo 1 por cualquiera de las composiciones de recubrimiento en polvo 6, 7, 8 y 9 caracterizadas por una relación modificada entre grupos carboxílicos y grupos epoxi y un tipo y porcentaje diferente de catalizador C.

Tabla 9

Fila		Polvo 15	Polvo 16	Polvo 17	Polvo 18
1	Partes del polvo 6	50			
1'	Partes del polvo 7		50		
1''	Partes del polvo 8			50	
1'''	Partes del polvo 9				50
2	Partes del polvo 10	50	50	50	50
3	Curado IR 10'@125 °C				
4	Soporte	MDF	MDF	MDF	MDF
5	Brillo a 60°	35	36	36	34
6	PCI de suavidad	8	8	9	8
7	MEK 50 DLR	3	3	3	3,5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento en polvo para curado a baja temperatura entre 100 °C y 150 °C que comprende:
 - a. una resina A funcionalizada con ácido carboxílico que es una resina de poliéster A que tiene grupos ácido carboxílico,
 - 5 b. una primera resina B1 con funcionalidad glicidilo que es una resina epoxi basada en bisfenol A que tiene grupos glicidilo,
 - c. una segunda resina B2 con funcionalidad glicidilo que es una resina epoxi novolaca de fenol o cresol que tiene grupos glicidilo, y
 - d. al menos un catalizador de curado termoendurecible C;
- 10 cuya composición de recubrimiento en polvo se mezcla en seco con un recubrimiento en polvo que comprende:
 - e. al menos una resina de poliéster D que contiene un grupo ácido carboxílico ,
 - f. al menos una resina epoxi E1 basada en bisfenol A,
 - g. opcionalmente al menos una resina epoxi novolaca E2 de fenol o cresol, y
 - h. opcionalmente un catalizador de curado termoendurecible F.
- 15 2. La composición según la reivindicación 1, en donde la composición no comprende resinas de poliéster cristalinas o semicristalinas que contengan un grupo carboxilo con un índice de acidez promedio aritmético de 15 a 80 mg de KOH/g.
3. La composición según la reivindicación 1 o 2, en donde la resina de poliéster A tiene una o más de las siguientes características:
 - 20 a. la resina de poliéster A tiene un índice de acidez de al menos 50 mg de KOH/g, y/o un índice de hidroxilo inferior a 10 mg de KOH/g,
 - b. la resina de poliéster A tiene un peso molecular promedio en número (Mn) como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de al menos 1000, preferiblemente al menos 1400,
 - 25 c. la resina de poliéster A es una resina amorfa y preferiblemente tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 30 y 90 °C, por lo que la temperatura de transición vítrea se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 10 °C por minuto.
 - d. la resina de poliéster A tiene una funcionalidad de al menos 2,0, preferiblemente al menos 2,3 y más preferiblemente al menos 2,5.
- 30 4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina epoxi B1 tiene al menos una de las siguientes características:
 - a. la resina epoxi B1 tiene un peso equivalente de epoxi de al menos 450, preferiblemente al menos 465, más preferiblemente al menos 500 g/eq,
 - 35 b. la resina epoxi B1 tiene un peso molecular promedio en número (Mn) como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de al menos 500, preferiblemente al menos 700, más preferiblemente al menos 1000.
5. La composición según cualquier reivindicación anterior, en donde la resina epoxi B1 tiene una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 10 °C por minuto, de 30 a 45 °C.
- 40 6. La composición según cualquier reivindicación anterior, en donde la resina epoxi B1 tiene una funcionalidad inferior a 2,0 (funcionalidad definida como el número medio de grupos glicidilo por molécula como "Mn calculado"/EEW).
7. La composición según cualquier reivindicación anterior, en donde la resina epoxi B2 tiene un peso equivalente de epoxi de al menos 190 g/equivalente, preferiblemente comprendido entre 190 y 230 g/eq.
- 45 8. La composición según cualquier reivindicación anterior, en donde la resina epoxi B2 tiene un peso molecular promedio en número (Mn) como se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de al menos 700, preferiblemente al menos 1200.

9. La composición según cualquier reivindicación anterior, en donde la resina epoxi B2 tiene una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según la norma ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 10 °C por minuto, de 38 a 53 °C, preferiblemente por encima de 41 °C, más preferiblemente por encima de 43 °C.
- 5 10. La composición según cualquier reivindicación anterior, en donde la resina epoxi B2 tiene una funcionalidad comprendida entre 3,0 y 6,0 (funcionalidad definida como el número medio de grupos glicidilo por molécula como "Mn calculado"/EEW).
11. La composición según cualquier reivindicación anterior, en donde la relación entre equivalentes de resina epoxi de bisfenol A (número de moles de grupos epoxi en la resina B1) y equivalentes de resina epoxi novolaca de fenol o cresol (número de moles de grupos epoxi en B2) está entre 70/30 a 55/45.
- 10 12. La composición según cualquier reivindicación anterior, en donde la relación entre equivalentes de grupo ácido carboxílico del poliéster A (número de moles de grupos carboxílicos en la resina A) y equivalentes del componente B (es decir, la suma de grupos epoxi en B1 y B2) está entre 25/75 a 55/45.
- 15 13. La composición según las reivindicaciones 1 a 11, en donde la relación entre equivalentes de grupo ácido carboxílico del poliéster A (número de moles de grupos carboxílicos en la resina A) y equivalentes del componente B (es decir, la suma de grupos epoxi en B1 y B2) es entre 25/75 a 45/55.
- 20 14. La composición de recubrimiento en polvo según la reivindicación 13, en donde curar la mezcla física de la composición de recubrimiento que comprende D, E1, E2 si está presente, F si está presente, con la composición de recubrimiento en polvo que comprende los componentes A, B1, B2 y C proporciona un recubrimiento mate que tiene un brillo inferior al 40 % a 60°.
15. Un proceso para recubrir sustratos que comprende las etapas de recubrir al menos una superficie de dicho sustrato con una composición de recubrimiento en polvo de cualquier reivindicación anterior; y calentar el sustrato recubierto para curar térmicamente el recubrimiento sobre el mismo para formar una capa adherente de la composición de recubrimiento sobre el sustrato.
- 25 16. Un artículo recubierto, parcial o totalmente, con una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.