



No. 07-063399- -00000-0000

Fecha: 2007-06-22 16:25:10 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONAL
Act 411 PRESENTACION Folios: 56

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capitulo I.		☐ Capitulo II. 11/24/2007	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: DSM IP ASSETS B.V. Dirección: Het Overloon 1, NL-6411 TE Heerlen, The Netherland Nacionalidad o domicilio: Heerlen, The Netherland Lugar de constitución: Holanda		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☒ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Teléfono: _____ Fax: _____ E. Mail: _____		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. MOLHOEK, Leendert, Jan; 2. BOLKS, Jurjen Dirección: 1. Jos Lussengurglaan 17, NL-8072 HV Nunspeet (NL); 2. Philidorstraat 14, NE-8031 VW Zwolle, NL Nacionalidad o Domicilio: Todos los anteriores, Holandeses		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/EP2005/013408 Fecha: Dic. 8, 2005 Publicación Internacional No. WO2006/066764 A1 Fecha: Junio 29, 2006			
6) Título (54) COMPOSICIÓN ADECUADA PARA UNA COMPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTO EN POLVO QUE COMPRENDE AL MENOS UNA RESINA Y AL MENOS UN DISPERSANTE			
7) Clasificación Internacional:			
8) PRIORIDAD		33) Pais de Origen	(32) Fecha
SI ☒ NO ☐		EUROPEA	Dic. 24, 2004
			(31) Número de Solicitud 04078582.6 11/297,652 11/667,012
9) Comprobante de pago N°.			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☒ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros:
 - 1. Reporte internacional de búsqueda
 - 2. Notificación del número y fecha de presentación de la solicitud internacional
 - 3. Notificación de la presentación o transmisión del documento de prioridad

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882 de Bogota TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

2

29/11

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-063399- -00000-0000

Fecha: 2007-06-22 16:25:10 Dep: 2020 NUECREACIONE
No. 07-063399-00000-0000 Eje: 378 FASENACIONAL
Pag: 411 PRESENTACION Folios: 56

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 16.567
FECHA : FEBRERO 23 DE 2007

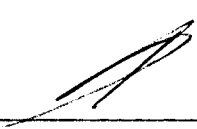
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	64015087	23/02/2007	8,934,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		6 PROC. DE DEPOSITO DE NOMBRES Y EN	438,000.00
		TOTAL :	438,000.00

SON: CUATROCIENTOS TREINTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

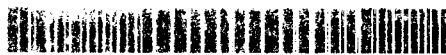
Figure 1. (a) Schematic diagram of the experimental setup. (b) Photograph of the experimental setup. (c) Photograph of the experimental setup. (d) Photograph of the experimental setup.

[illegible][illegible][illegible]

RESPONSIBLE : _____

RECIBO DE CANT. APLICADA AL C. "CONTINENTE".

SERVIDOR DE LA UNIDAD ADMINISTRATIVA COMERCIO



No. 07-063399-00000-0000

SUPERINTENDENCIA DE ECONOMIA Y FINANZAS

Fecha: 20/06/2020 Dep. 2020 NUECREACIONE
 Para: PAULIN ELY
 A: 101 PRESENTACION Folios: 56

RECIBO DE DEPÓSITO

RECIBO OFICIAL DE CAJA
 FECHA

RECIBO DE DEPÓSITO

DEPOSITANTE	TIPO DE	CAJA	CUENTA	VALOR	FECHA	MONEDA
CLARKE MODET Y CA. COLOMBIA S.A.S.	CORRIENTE	CORRIENTE	CORRIENTE	1.000.000	20/06/2020	COP

RECIBO DE DEPÓSITO

CANT.	CONTENIDO	MONEDA	FECHA	MONEDA
1	CAJAS DE DEPÓSITO	COP	20/06/2020	1.000.000
	TOTAL			1.000.000

CON: VENTURA WILSON

RESPONSABLE

RECIBO DE CAJA APLICADO AL DEPÓSITO

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
29 June 2006 (29.06.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/066764 A1

(51) International Patent Classification:
C09D 5/00 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2005/013408

(22) International Filing Date:
8 December 2005 (08.12.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
04078582.6 24 December 2004 (24.12.2004) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): DSM
IP ASSETS B.V. [NL/NL]; Het Overloon 1, NL-6411 Te
Heerlen (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): MOLHOEK, Leen-
dert, Jan [NL/NL]; Jos Lussenburglaan 17, NL-8072 HV
Nunspeet (NL). BOLKS, Jurjen [NL/NL]; Philidorstraat
14, NL-8031 VW Zwolle (NL).

(74) Agent: C.A. VAN TOL-KOUTSTAAL; DSM Intellec-
tual Property, P.O. Box 9, NL-6160 MA Geleen (NL).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 2006/066764 A1

(54) Title: COMPOSITION SUITABLE FOR A POWDER COATING COMPOSITION COMPRISING AT LEAST ONE RESIN
AND AT LEAST ONE DISPERSANT

(57) Abstract: Composition suitable for a powder coating composition comprising at least one resin and at least one dispersant
wherein the dispersant is added during the resin synthesis or while the resin leaves the reactor.

COMPOSITION SUITABLE FOR A POWDER COATING COMPOSITION
COMPRISING AT LEAST ONE RESIN AND AT LEAST ONE DISPERSANT

The invention relates to a composition suitable for a powder coating
5 composition comprising at least one resin and at least one dispersant. The invention
further relates to a process for preparing such a composition, a powder coating
composition, the coating and a substrate coated with the powder coating.

Powder coating compositions almost always contain a certain amount
of pigments to reach the aesthetic requirements. As known in the field of powder
10 coating it is impossible to include high levels of pigments in the coating composition. A
high level of pigment always gives rise to an unacceptable appearance of the final,
cured, coating. For example flow, gloss, and haze deteriorate. Therefore it has never
been possible to include large amounts of pigment into the coating composition. With
high level is meant here levels of approximately more than 40-50 w/w% (amount of
15 pigment in the coating composition).

In US 6,669,984 a powder coating composition is described that
comprises a powder-based binder, a pigment and a surface-active agent. The binder
consists of the combination of a resin and a cross linking agent. US 6,669,984 seeks to
improve the color strength without sacrificing too much on other physical properties. In
20 a mixing and extrusion step the binder is combined with a pigment and a surface-active
agent. By applying this procedure, US 6,669,984 is able to incorporate up to 50%
pigment in the coating mixture consisting of the binder, the pigment and the surface-
active agent.

A disadvantage of US 6,669,984 is that with higher levels of pigment
25 the final coating has an unacceptable appearance. However as it is sometimes
necessary or desirable to incorporate more than 50% pigment in the coating
composition without deteriorating the haze, a solution to this problem had to be found.
An example of the necessity of a higher than 50% pigment loading is when only thin
layers of the coating composition are applied, whereby it is still necessary to reach the
30 desired and specified requirements such as for example high "hiding power".

It is an object of the present invention to overcome this disadvantage.
This is reached by a composition suitable for a powder coating composition comprising
at least one resin and at least one dispersant whereby the dispersant is added during
the resin synthesis or while the resin leaves the reactor. With reactor is here and
35 hereinafter meant the reactor wherein the resin is synthesized. It has surprisingly been
found that a powder coating composition that comprises the composition according to

the present invention shows no significant increase in the amount of haze when more than 50 w/w% pigment is added.

An additional advantage of the composition according to the invention is that the flow of a powder coating composition comprising the composition according to the invention is generally better than a powder coating composition known in the prior art. Further the gloss and processability of the powder coating composition are improved when the composition according to the invention is used.

The composition according to the invention comprises at least one resin and at least one dispersant. The nature of the resin is not particularly critical; a wide variety of resins can be used in the composition. The nature of the resin in the composition suitable for a powder coating composition will practically be guided by the nature of the coating desired and its application. For example outdoor applications will probably make it necessary to use other resins than indoor applications. Examples of suitable resins are chosen from the list comprising polyester resin, urethane resin, epoxy resin, acrylic resin, phenolic resin, polyesteramide resin and combinations of any of them. The polyester resin can be either saturated or unsaturated. Preferably the resin is a polyester resin, an acrylic resin, a polyesteramide, an epoxy resin or a combination of any of them. Most preferably the resin is a polyester resin, an acrylic resin, a polyesteramide or a combination of any of them.

The resin will generally have some functional groups through which the resin can react with a crosslinker upon which a network will be formed. Examples of suitable functional groups are carboxyl-, hydroxyl-, epoxy-, amino groups and combinations of any of them. Preferably carboxyl- or hydroxyl groups are present in the resin.

The composition according to the invention comprises in addition to the resin at least one dispersant. Dispersants are sometimes also referred to as "dispersing agents". With dispersant is here and hereinafter meant an additive that increases the stability of a powder in another medium. With additive is here and hereinafter meant a substance that is generally added in a small quantity and that has a particular chemical or technological effect. The "other medium" can also be another powder as long as its chemical nature is different from the nature of the first powder. The powder can for example be a pigment powder, which needs to be dispersed in a powder resin as medium. The medium is the component that is present in the higher amount compared to the amount of the powder (amount on weight basis).

The nature of the dispersant is not particularly critical and its choice will mainly depend on the interaction with the other components in the composition.

Suitable examples of dispersants are compounds that comprise both a "pigment-affinic" group and a "resin-affinic" group. Examples of the "pigment-affinic" group are phosphoric acid ester-groups and sulfonic acid-groups. With "pigment-affinic" group is meant a chemical group that due to its character has a higher affinity for the pigment compared to the resin. With "resin-affinic" group is meant a chemical group that due to its character has a higher affinity for the resin compared to the pigment. Examples of the "resin-affinic" groups are polyester, acrylate or urethane chains. The amount of dispersant is generally at least 0,01 w/w% and generally at most 10 w/w% (based on the amount dispersant in the resin). The amount of dispersant is preferably at least 0,1 w/w% more preferably at least 0,3w/w%. The amount of dispersant is preferably at most 5w/w%, more preferably at most 3w/w%, most preferably at most 1,5w/w%. A preferred range is 0,1-5 w/w%, more preferably 0,3-3w/w%.

The dispersant can be a solid or liquid at room temperature.

Preferably the dispersant is a solid at room temperature.

15 The resin is at room temperature a solid. The glass temperature (T_g) of the resin lies at or above 20 °C. Preferably the T_g lies above 35 °C, more preferably above 45 °C. The T_g is determined by differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 5 °C/min.

The composition according to the invention comprising at least one resin and at least one dispersant is prepared by adding the dispersant during the resin synthesis or while the resin leaves the reactor. With "during the resin synthesis" is meant that the dispersant is added after the resin synthesis has started but before the resin leaves the synthesis reactor. Generally the resin will be partially or fully cooled down before it leaves the synthesis reactor. Preferably the resin is partially cooled down before leaving the reactor. The dispersant is preferably added to the resin while the resin is partly cooled down but when it is still in the reactor.

The composition prepared in this way has new and very advantageous properties which are best reflected by the properties of the final coating that can be obtained after curing a powder coating composition comprising the composition according to the invention. The coating so obtained from the powder coating composition comprising the composition according to the invention and at least one pigment, displays a much lower haze than a coating that is obtained after curing the same powder coating composition without any dispersant. The coating obtained from the powder coating composition comprising the composition according to the invention and at least one pigment, also displays a much lower haze than a coating that is obtained from a powder coating composition that is prepared differently, for

example by mixing the binder, the additive and the pigment in an extruder or by using a pre-mixer together with an extruder, while leaving all other conditions of preparing the coating the same.

With haze is meant the cloudy or turbid aspect or appearance of an otherwise transparent specimen caused by light scattered from within the specimen or from its surfaces (according to ASTM D 883-00). Haze is determined with a Byk-Gardner Haze-Gloss apparatus, well known in the art.

The resin itself can be prepared in ways known to the man skilled in the art, see for example "Powder Coatings, Chemistry and Technology" by T.A. Misev, John Wiley and Sons, 1991, the whole book in general and Chapter 2 in particular, which is hereby incorporated by reference. The dispersant is either added during the resin synthesis or while the resin leaves the reactor. In the first situation where the dispersant is added while the resin is still in the reactor, the dispersant is advantageously added just before the resin leaves the reactor. With "just before the resin leaves the reactor" is meant the moment in time where the resin has already all pre-determined properties and is more or less waiting to leave the reactor. Preferably the dispersant is added during a time interval that is 10% of the reaction time, preceding the leaving of the reactor. Thus when the reaction takes 2 hours to complete the reaction until all pre-determined properties are reached, then in 12 minutes before leaving the reactor the dispersant is preferably added.

The other situation to add the dispersant to the resin is "while the resin leaves the reactor". This can be reached for example by using an in-line mixer, which is well known to the man skilled in the art of resin synthesis. In-line mixers are for example available through Sulzer Chemtech.

In case a mixture of resins is used, the dispersant can be added to one of the resins or to both of them separately, by a process according to the invention.

The composition according to the invention can advantageously be used in a powder coating composition. A powder coating composition generally comprises a resin, a crosslinker, a pigment and a dispersant. Additionally other components can be added to the powder coating composition, for example flow control agents, catalysts, fillers, light-stabilizers, biocides, and degassing agents.

With powder coating composition is here and hereinafter meant a solid composition that is suitable for application as a powder onto a substrate. With solid is here and hereinafter meant a compound that is solid at room temperature at atmospheric pressure. The glass temperature (T_g) of the powder coating composition lies at or above 20 °C. Preferably the T_g lies above 35 °C, more preferably above

45 °C. The T_g is determined by differential scanning calorimetry (DSC) at a heating rate of 5 °C/min.

The present invention also relates to a process for the preparation of a composition comprising at least one resin and at least one dispersant wherein the resin is prepared in a reactor and that the dispersant is added before the resin leaves the reactor or while leaving the reactor.

The present invention also relates to a powder coating composition comprising at least one resin and at least one crosslinker wherein at least one dispersant is present in the composition and that the dispersant is added during the resin synthesis or while the resin leaves the reactor. The powder coating composition according to the invention results after curing in a coating with improved properties in respect of haze, gloss and processability compared to a powder coating composition wherein the dispersant is added to the resin at another point in time. The powder coating composition according to the present invention preferably comprises at least one pigment.

The present invention also relates to a coating obtained by crosslinking the powder coating composition comprising at least one resin and at least one crosslinker wherein at least one dispersant is present in the composition and that the dispersant is added during the resin synthesis or while the resin leaves the reactor. The present invention also relates to a substrate fully or partly coated with a powder coating composition comprising at least one resin and at least one crosslinker wherein at least one dispersant is present in the composition and that the dispersant is added during the resin synthesis or while the resin leaves the reactor.

The crosslinker present in the powder coating composition is not particularly critical. The nature of the crosslinker is determined by the nature of the functional groups in the resin. The functional groups on the crosslinker must be able to react with the functional groups in the resin. Examples of crosslinkers are epoxy resins, polyamines, isocyanates, aminoresins, polycarboxylic acids, acid anhydrides, polyphenols, Primid®-like compounds and combinations of any of them.

Depending on the nature of the functional groups in the resin, the crosslinker will be chosen so as to react with the functional groups of the resin. The composition comprising at least the resin and the crosslinker will be cured. This curing process is well known to the man skilled in the art of making coatings. Examples of curing processes are thermal curing, curing with electromagnetic radiation, such as for example UV- or electron beam curing. Depending on the nature of the functional groups it is also possible to use two (dual-cure) or more types of curing processes.

The pigment present in the powder coating composition can be of an inorganic or organic nature. With pigment is meant here and hereinafter a substance consisting of particles, which is practically insoluble in the binder and is used as a colorant (DIN 55943). A colorant is a color-imparting substance. With binder is meant the combination of resin and crosslinker. Pigments suitable for use in the coating composition according to the invention and in the powder coating composition are for example white pigments, coloured pigments, black pigments, special effect pigments and fluorescent pigments. Generally the pigment can be present in a coating composition and more specifically in a powder coating composition in an amount of 1-50 w/w%. However the pigment can be present in a powder coating composition comprising the composition according to the invention in even higher amounts, for example up to 90 w/w%, preferably between 50 and 85 w/w%, more preferably above 60 w/w % however preferably lower than 80 w/w %.

The present invention also relates to a powder coating composition comprising at least one resin, at least one crosslinker, at least one pigment and at least one dispersant, wherein the powder coating composition after curing has a haze lower than the same composition in the absence of any dispersant. Preferably the powder coating composition has, after curing, a haze that is 25 % lower than the haze of the same cured powder coating composition in the absence of any dispersant. The lower haze obtainable after curing a powder coating composition according to the invention is reached at both high and low levels of pigment. However it is advantageously reached with a composition containing more than 40% (w/w) of pigment. Preferably with more than 50 w/w%, more preferably between 50 and 85 w/w%, even more preferably above 60 w/w%, however preferably lower than 80 w/w%.

The present invention also relates to a substrate fully or partly coated with a powder coating composition comprising at least one resin, at least one crosslinker, at least one pigment and at least one dispersant, wherein the powder coating composition after curing has a haze lower than the same composition in the absence of any dispersant.

The present invention also relates to a coating obtained after curing a powder coating composition comprising at least one resin, at least one crosslinker, at least one pigment and at least one dispersant, wherein the coating has a haze lower than the coating obtained after curing the same powder coating composition in the absence of any dispersant.

The influence of the moment of addition of the dispersant to the resin and thus of the invention, is for example represented in graph 1. In this graph it is

shown that the parameter "haze" increases sharply after a certain value of the pigment loading (determined as weight pigment per weight coating composition). It can be seen from graph 1 that when no dispersant is added at all (represented by the curve labeled "Uralac® P865 standard"); the sharp increase in the haze-value occurs at approximately 45 w/w% (Uralac® P865 is a commercially available carboxyl-functional polyester sold by DSM Coating Resins, the Netherlands). Adding a commercially available dispersant (Disperbyk® 180, sold by BYK Chemie International) in the pre-mix results in a shift of the sharp increase towards approximately 49 w/w%. With "in the pre-mix" is referred to the moment when the dispersant is added, that is, the dispersant is added together with the other components that make up the coating composition, including the resin, on an extruder. Thus the dispersant is added only at a moment when the resin has already long left the resin synthesis reactor. When exactly the same dispersant is added in exactly the same amount but at the moment when the resin is synthesized, the sharp increase in haze is shifted upwards to higher pigment-loadings.

The invention will further be elucidated by the following, non-limiting examples.

EXAMPLES

Preparation of the resin composition

For the preparation of the resin composition, first polyester resins were synthesized. Uralac® P 865 is a carboxyl functional polyester, available from DSM Coating Resins, with acid value range AV= 33-37 mg KOH/g, Tg= 56°C. Uralac® P 4050 is a carboxyl functional polyester, available from DSM Coating Resins, with acid value range AV= 68-76 mg KOH/g, Tg = 53°C. The acid value is the amount of KOH that is necessary to neutralize the acidic constituents in 1 gram of resin. Uralac® P 1580 is a hydroxyl functional polyester, available from DSM Coating Resins, with hydroxy value range (OHV)= 75-95 mg KOH/g, acid value is maximal 10 mg KOH/g, Tg= 51°C. The hydroxyl value is calculated from the delta value (DV) and the acid value (AV). The delta value is the difference between the hydroxyl value and the acid value of a resin, expressed in mg KOH/g resin. The hydroxyl groups are acetylated with a known amount of acetic anhydride. The excess anhydride is hydrolyzed during a pre dose of titration solution. The acetic acid formed is titrated with aqueous potassium hydroxide solution, together with the acid groups. The difference between blank and sample determines the delta value (DV).

The polyester resins were synthesized by direct esterification at a temperature range of between 220 °C and 270 °C. After synthesis, the polyester resins

- 8 -

were each split into two parts, being further processed into resins A, B (Uralac® P 865); C, D (Uralac® P 4050) and E, F (Uralac® P 1580) respectively.

Resin A

5 An unmodified polyester resin Uralac® P 865 was cooled down in the synthesis reactor to a temperature of 180°C. Thereafter the resin left the reactor and was further cooled down to room temperature.

Resin B

10 At the end of the polyester resin synthesis of Uralac® P 865, the resin was allowed to cool down to a temperature of 180°C, while still being in the synthesis reactor. After reaching 180°C, 2 w/w% (amount dispersant in resin) of Disperbyk® 180 (Byk Chemie International) was added to the Uralac® P 865, while being in the reactor. The composition was stirred for 15 minutes at 180°C. Thereafter the composition left
15 the reactor and was further cooled down to room temperature.

Resin C

 An unmodified polyester resin Uralac® P 4050 was cooled down in the synthesis reactor to a temperature of 180°C. Thereafter the resin left the reactor
20 and was further cooled down to room temperature.

Resin D

 At the end of the polyester resin synthesis of Uralac® P 4050, the resin was allowed to cool down to a temperature of 180°C, while still being in the
25 synthesis reactor. After reaching 180°C, 2 w/w% (amount dispersant in resin) of Disperbyk® 180 (Byk Chemie International) was added to Uralac® P 4050. The composition was stirred for 15 minutes at 180°C. Thereafter the composition left the reactor and was further cooled down to room temperature.

Resin E

30 An unmodified polyester resin Uralac® P 1580 was cooled down in the synthesis reactor to a temperature of 180°C. Thereafter the resin left the reactor and was further cooled down to room temperature.

Resin F

35 At the end of the polyester resin synthesis of Uralac® P 1580, the

resin was allowed to cool down to a temperature of 180°C while still being in the synthesis reactor. After reaching 180°C, 5 w/w% (amount dispersant in resin) of Disperbyk® 180 (Byk Chemie International) was added to Uralac® P 1580. The composition was stirred for 15 minutes at 180°C. Thereafter the composition left the reactor and was further cooled down to room temperature

Examples I, II, III, IV and

Comparative Experiment A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1, and D2

White pigmented powder coating compositions containing the following ingredients were formulated as described in Table 1, and 2 (the amounts are given in parts by weight). In the Comparative Experiments indicated with an index "1", no dispersant is added at all. In the Comparative Experiments indicated with an index "2", the dispersant is added separately in a pre-mixer together with the other components (this will also be referred to as "external dispersant"). Examples according to the invention will also be referred to as "internal dispersant".

Table 1

	Comp. Exp. A-1; no dispersant	Comp. Exp. A-2; external dispersant	Example I; internal dispersant	Comp. Exp. B-1; no dispersant	Comp. Exp. B-2; external dispersant	Example II; internal dispersant
Resin A	190	190		133	133	
Resin B			190			133
Primico® XL- 552; crosslinker	10	10	10	7	7	7
Disperbyk® 180; dispersant		3,6			2,66	
Kronos® 2160, white pigment	100	100	100	168	168	168
Resiflow® PV 5; flow additive	3	3	3	3,08	3,08	3,08
Benzoin degassing agent	0,833	0,833	0,833	0,56	0,56	0,56

Table 2

	Comp. Exp. C-1; no dispersant	Comp. Exp. C-2; external dispersant	Example IV; internal dispersant	Comp. Exp. D-1; no dispersant	Comp. Exp. D-2; external dispersant	Example IV; internal dispersant
Resin C	102	102		71,4	71,4	
Resin D			102			71,4
Araldite®	98	98	98	68,6	68,6	68,6
GT 7004						
Disperbyk®		2,04			1,43	
160						
Kronos® 2160	100	100	100	168	168	168
Resiflow®	3	3	3	3,08	3,08	3,08
PV 5						
Benzoin	1,5	1,5	1,5	1,05	1,05	1,05

Primid is a registered trademark of EMS Chemie

Disperbyk is a registered trademark of BYK Chemie International

5 Kronos is a registered trademark of Kronos Europe

Resiflow is a registered trademark of Worlee-chemie GmbH

Araldite is a registered trademark of Huntsman advanced materials (europe)

The ingredients were mixed in a pre-mixer (Kinematica Blender

10 Microtron MB 550) homogenised and extruded in a double screw Prism extruder
(Prism TSE 16 PC (200 RPM, 120°C)). The extrudate was milled (Retsch ZM 100
(18000 RPM)) and sieved (Retsch vibro (90µm)) to a powder with particle size less
than 90µ. The powders were sprayed electrostatically on an aluminium substrate (AL-
46). The coated substrates were cured for 10 minutes at 180°C. The properties of the
15 resulting coated substrates are reported in Table 3 and 4.

¹ Haze and Gloss properties of the powder coating are measured with a Byk Gardner haze-gloss meter at a layer thickness of 60 µm. A low value for the haze is preferable and a high value for the gloss is preferable.

² Flow is determined visually compared to PCI-panels and is rated with a value

5 between 1-10, with 10= best

³ ASTM D2794

⁴ DIN 55 990

⁵ The color properties of the powder coating can be expressed in a b*-value, measured with a Dr Lange Micro Color Meter measured at a layer thickness of 60 µm according
10 to ISO 7724. The closer the b*-value is to zero, the better.

The results show that the addition of a pigment-dispersing agent in the resin synthesis reactor (example I-IV) gives better properties than no addition or the addition of a pigment-dispersing agent in the premix of the powder coating
15 (Comparative Experiments). With the addition of a pigment-dispersing agent in the resin synthesis reactor, a coating composition can be obtained with properties not yet known in the art, which make it possible to apply higher pigment loadings while coating appearance is not affected.

The same kind of experiments as described above were also
20 performed with a hydroxyl functional polyester (Uralac® P 1580), whose preparation is described above.

Examples V and VI and

Comparative Experiment E1, E2, F1 and F2

25 White pigmented powder coating compositions containing the following ingredients were formulated as described in Table 5 (the amounts are given in parts by weight).

Table 5

	Comp. Exp. E-1; no dispersant	Comp. Exp. E-2; external dispersant	Example III; internal dispersant	Comp. Exp. F-1; no dispersant	Comp. Exp. F-2; external dispersant	Example IV; internal dispersant
Resin E	142	142		85	85	
Resin F			142			85
Vestagon® B 1530; crosslinker	58	58	58	36,43	36,43	36,43
Disperbyk® 180		2,04			4,3	
Kronos® 2160	100	100	100	188,5	188,5	188,5
Resiflow® PV 5	3	3	3	3,10	3,10	3,10
Benzoin	1,5	1,5	1,5	0,91	0,91	0,91

Vestagon is a registered trademark from Degussa AG

- 5 The coated substrates were prepared in the same manner as described above. The properties of the resulting coated substrates are reported in Table 6.

Table 6

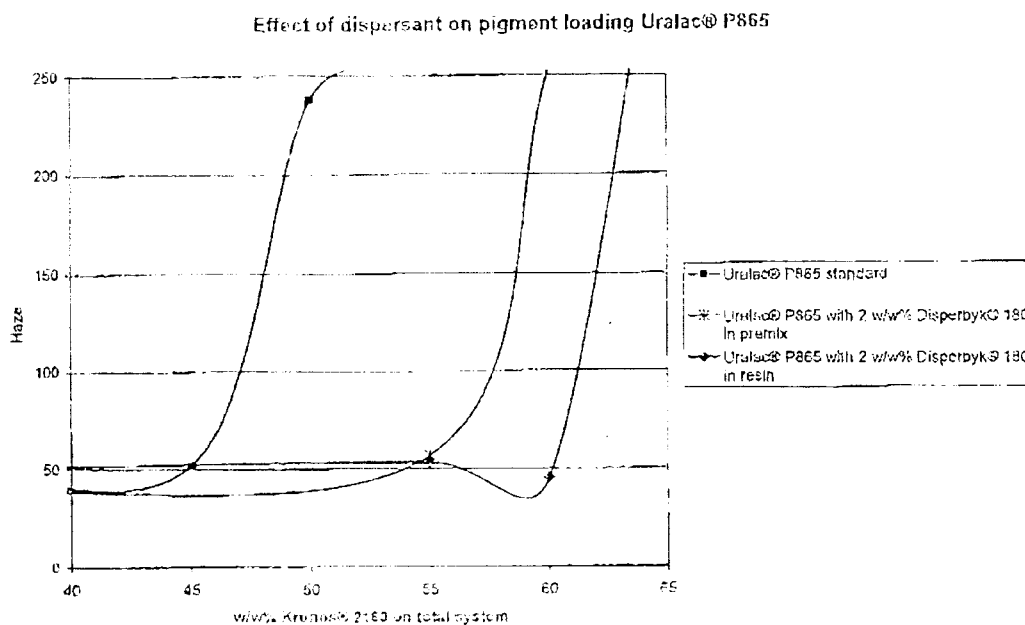
	Comp. Exp. E-1; no dispersant	Comp. Exp. E-2; external dispersant	Example III; internal dispersant	Comp. Exp. F-1; no dispersant	Comp. Exp. F-2; external dispersant	Example IV; internal dispersant
Haze ¹	76	155	76	145	255	140
Gloss 20°	76	71	76	60	50	60
Gloss 60°	69	90	90	82	81	83
Flow ²	8	3	9	3	2	5,5

10

The results show that the addition of a pigment-dispersing agent in the resin synthesis reactor improves the flow of the final coating composition without deteriorating the haze and gloss. Comparing this to the situation where the dispersant is added only after the synthesis or not even at all, it is clear that the overall result is improved, while it is possible to incorporate high levels of pigment. Thus the composition obtained according to the process has properties not yet known in the art, which make it possible to use high pigment loadings while retaining or improving the other properties.

15

Graph 1: Influence of dispersant on the amount of pigment in relation to the haze of the final coating



CLAIMS

1. Composition suitable for a powder coating composition comprising at least one resin and at least one dispersant characterised in that the dispersant is added during the resin synthesis or while the resin leaves the reactor.
2. Composition according to claim 1, characterised in that the resin is chosen from the list comprising polyester resin, acrylic resin, polyesteramide, epoxy resin or a combination of any of them.
3. Composition according to any one of claim 1-2 characterised in that the resin has a glass transition temperature, T_g , above 35 °C, preferably above 45 °C.
4. Process for the preparation of a composition comprising at least one resin and at least one dispersant characterised in that the resin is prepared in a reactor and that the dispersant is added before the resin leaves the reactor or while leaving the reactor.
5. Powder coating composition comprising at least one resin and at least one crosslinker characterised in that at least one dispersant is present in the composition and that the dispersant is added during the resin synthesis or while the resin leaves the reactor.
6. Powder coating composition according to claim 5 characterised in that the composition comprises at least one pigment.
7. Coating obtained by crosslinking the powder coating composition according to anyone of claim 5-6.
8. Powder coating composition comprising at least one resin, at least one crosslinker, at least one pigment and at least one dispersant, wherein the powder coating composition after curing has a haze lower than the same composition in the absence of any dispersant.
9. Powder coating composition according to claim 8 characterised in that the haze of the powder coating composition comprising the dispersant is 25 % lower than the haze of the same powder coating composition in the absence of any dispersant.
10. Powder coating composition according to anyone of claim 8-9 characterised in that the lower haze is reached for a composition containing more than 40% (w/w) of pigment.
11. Coating obtained after curing a powder coating composition comprising at least one resin, at least one crosslinker, at least one pigment and at least one dispersant, wherein the coating has a haze lower than the coating obtained

- 16 -

after curing the same powder coating composition in the absence of any dispersant.

12. Substrate fully or partly coated with a powder coating composition according to any one of claim 5-6 or 8-10.

- 17 -

ABSTRACT

Composition suitable for a powder coating composition comprising at least one resin
and at least one dispersant wherein the dispersant is added during the resin synthesis
5 or while the resin leaves the reactor.

**COMPOSICIÓN ADECUADA PARA UNA COMPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTO EN
POLVO QUE COMPRENDE AL MENOS UNA RESINA Y AL MENOS UN
DISPERSANTE**

5 **Descripción**

La invención se refiere a una composición adecuada para una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina y al menos un dispersante. La invención se refiere además a un procedimiento para preparar tal composición, una composición de recubrimiento en polvo, el recubrimiento y el sustrato con el recubrimiento en polvo.

Las composiciones de recubrimiento en polvo contienen casi siempre una cierta cantidad de pigmentos para conseguir los requisitos estéticos. Tal como se conoce en el campo del recubrimiento en polvo, es imposible incluir niveles altos de pigmentos en la composición de recubrimiento. Un nivel alto de pigmentos siempre da lugar a un aspecto inaceptable del recubrimiento final, curado. Por ejemplo, la fluencia, el brillo y la opacidad se deterioran. Por tanto, nunca ha sido posible incluir cantidades grandes de pigmento dentro de la composición de recubrimiento. Por un nivel alto quiere decirse aquí niveles de aproximadamente más del 40-50% p/p (cantidad de pigmento en la composición de recubrimiento).

En el documento US 6.669.984 se describe una composición de recubrimiento en polvo que comprende un aglutinante basado en polvo, un pigmento y un agente tensioactivo. El aglutinante consiste en la combinación de una resina y un agente de reticulación. El documento US 6.669.984 busca mejorar la intensidad del color sin sacrificar demasiado en otras propiedades físicas. En una etapa de mezclado y extrusión, se combina el aglutinante con un pigmento y un agente tensioactivo. Aplicando este procedimiento, el documento US 6.669.984 puede incorporar hasta el 50% de pigmento en la mezcla de recubrimiento que consiste en el aglutinante, el pigmento y el agente tensioactivo.

Una desventaja del documento US 6.669.984 es que con niveles altos de pigmento, el recubrimiento final tiene un aspecto inaceptable. Sin embargo, puesto que a veces es necesario o deseable incorporar más del 50% de pigmento en la composición de recubrimiento sin deteriorar la opacidad, tiene que encontrarse una solución a este problema. Un ejemplo de la necesidad de una carga de pigmento superior al 50% es cuando sólo se aplican capas delgadas de la composición de recubrimiento, mediante las que es todavía necesario lograr los requisitos

especificados y deseados tales como por ejemplo alto "poder de cubrimiento".

Es un objeto de la presente invención solucionar esta desventaja. Esto se consigue mediante una composición adecuada para una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina y al menos un dispersante mediante la que se añade el dispersante durante la síntesis de la resina o mientras que la resina sale del reactor. Por reactor quiere decirse aquí y a continuación en el presente documento el reactor en el que se sintetiza la resina. Se ha descubierto sorprendentemente que una composición de recubrimiento en polvo que comprende la composición según la presente invención no muestra un aumento significativo en la cantidad de opacidad cuando se añade más del 50% p/p de pigmento.

Una ventaja adicional de la composición según la invención es que la fluencia de una composición de recubrimiento en polvo que comprende la composición según la invención es generalmente mejor que una composición de recubrimiento en polvo conocida en la técnica anterior. Además, se mejoran el brillo y facilidad de tratamiento de la composición de recubrimiento en polvo cuando se usa la composición según la invención.

La composición según la invención comprende al menos una resina y al menos un dispersante. La naturaleza de la resina no es particularmente crítica; pueden usarse una amplia variedad de resinas en la composición. La naturaleza de la resina en la composición adecuada para una composición de recubrimiento en polvo estará guiada prácticamente por la naturaleza del recubrimiento deseado y su aplicación. Por ejemplo, en aplicaciones de exterior probablemente será necesario usar otras resinas que en las aplicaciones de interior. Los ejemplos de resinas adecuadas se eligen de la lista que comprende resina de poliéster, resina de uretano, resina epoxídica, resina acrílica, resina fenólica, resina de poliesteramida y combinaciones de cualquiera de ellas. La resina de poliéster puede ser o bien saturada o bien insaturada. Preferiblemente, la resina es una resina de poliéster, una resina acrílica, una poliesteramida, una resina epoxídica o una combinación de cualquiera de ellas. Lo más preferiblemente, la resina es una resina de poliéster, una resina acrílica, una poliesteramida o una combinación de cualquiera de ellas.

La resina tendrá generalmente algunos grupos funcionales a través de los cuales la resina puede reaccionar con un agente reticulante con el que se formará una red. Los ejemplos de grupos funcionales adecuados son grupos carboxilo, hidroxilo, epoxi, amino y combinaciones de cualquiera de ellos. Preferiblemente están presentes en la resina grupos carboxilo o hidroxilo.

La composición según la invención comprende además de la resina al menos un dispersante. También se hace referencia a veces a los dispersantes como "agentes de dispersión". Por dispersante quiere decirse aquí y a continuación en el presente documento un aditivo que aumenta la estabilidad de un polvo en otro medio. Por
5 aditivo quiere decirse aquí y a continuación en el presente documento una sustancia que se añade generalmente en una cantidad pequeña y que tiene un efecto químico o tecnológico particular. El "otro medio" puede ser también otro polvo siempre que su naturaleza química sea diferente de la naturaleza del primer polvo. El polvo puede por ejemplo ser un polvo de pigmento, que necesita dispersarse en una resina en polvo
10 como medio. El medio es el componente que está presente en la cantidad más elevada en comparación con la cantidad del polvo (cantidad basándose en el peso).

La naturaleza del dispersante no es particularmente crítica y su elección dependerá principalmente de la interacción con los otros componentes en la composición. Los ejemplos adecuados de dispersantes son compuestos que
15 comprenden tanto un grupo "con afinidad por pigmentos" como un grupo "con afinidad por resinas". Los ejemplos del grupo "con afinidad por pigmentos" son grupos de ésteres de ácido fosfórico y grupos de ácido sulfónico. Por grupo "con afinidad por pigmentos" quiere decirse un grupo químico que debido a su carácter tiene una afinidad más alta por el pigmento en comparación con la resina. Por grupo "con
20 afinidad por resinas" quiere decirse un grupo químico que debido a su carácter tiene una afinidad más alta por la resina en comparación con el pigmento. Los ejemplos de grupos "con afinidad por resinas" son cadenas de uretano, acrilato o poliéster. La cantidad de dispersante es generalmente al menos el 0,01% p/p y generalmente como máximo el 10% p/p (basándose en la cantidad de dispersante en la resina). La
25 cantidad de dispersante es preferiblemente al menos el 0,1% p/p, más preferiblemente al menos el 0,3% p/p. La cantidad de dispersante es preferiblemente como máximo el 5% p/p, más preferiblemente como máximo el 3% p/p, lo más preferiblemente como máximo el 1,5% p/p. Un intervalo preferido es el 0,1-5% p/p, más preferiblemente el 0,3-3% p/p.

30 El dispersante puede ser un sólido o líquido a temperatura ambiente. Preferiblemente el dispersante es un sólido a temperatura ambiente.

La resina es un sólido a temperatura ambiente. La temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina se encuentra en o por encima de 20°C. Preferiblemente la Tg se encuentra por encima de 35°C, más preferiblemente por encima de 45°C. Se
35 determina la Tg mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de

calentamiento de 5°C/min.

La composición según la invención que comprende al menos una resina y al menos un dispersante se prepara añadiendo el dispersante durante la síntesis de la resina o mientras que la resina sale del reactor. Por "durante la síntesis de la resina" quiere decirse que se añade el dispersante tras haber empezado la síntesis de la resina pero antes de que la resina salga del reactor de síntesis. Generalmente la resina se enfriará total o parcialmente antes de salir del reactor de síntesis. Preferiblemente se enfría la resina parcialmente antes de salir del reactor. Preferiblemente se añadirá el dispersante a la resina mientras que la resina se enfría parcialmente pero cuando todavía está en el reactor.

La composición preparada de esta manera tiene propiedades nuevas y muy ventajosas que se reflejan mejor mediante las propiedades del recubrimiento final que puede obtenerse tras curar una composición de recubrimiento en polvo que comprende la composición según la invención. El recubrimiento así obtenido a partir de la composición de recubrimiento en polvo que comprende la composición según la invención y al menos un pigmento, presenta una opacidad mucho menor que un recubrimiento que se obtiene tras curar la misma composición de recubrimiento en polvo sin ningún dispersante. El recubrimiento obtenido a partir de la composición de recubrimiento en polvo que comprende la composición según la invención y al menos un pigmento, también presenta una opacidad mucho menor que un recubrimiento que se obtiene a partir de una composición de recubrimiento en polvo que se prepara de forma diferente, por ejemplo mezclando el aglutinante, el aditivo y el pigmento en una prensa extrusora o usando un premezclador junto con una prensa extrusora, dejando iguales todas las demás condiciones de preparación del recubrimiento.

Por opacidad quiere decirse la apariencia o aspecto empañado o turbio de una muestra que de otro modo sería transparente, producida por luz dispersada desde dentro de la muestra o desde sus superficies (según ASTM D 883-00). Se determina la opacidad con un aparato de opacidad-brillo Byk-Gardner, muy conocido en la técnica.

La propia resina puede prepararse de formas conocidas para el experto en la técnica, véase por ejemplo "Powder Coatings, Chemistry and Technology" por T.A.Misev, John Wiley and Sons, 1991, todo el libro en general y el capítulo 2 en particular, que se incorpora en el presente documento mediante referencia. El dispersante se añade o bien durante la síntesis de la resina o bien mientras que la resina sale del reactor. En la primera situación en la que se añade el dispersante mientras que la resina todavía está en el reactor, el dispersante se añade

ventajosamente justo antes de que la resina salga del reactor. Por "justo antes de que la resina salga del reactor" quiere decirse el momento en el tiempo en el que la resina tiene ya todas sus propiedades predeterminadas y está más o menos esperando a salir del reactor. Preferiblemente, se añade el dispersante durante un intervalo de tiempo que es el 10% del tiempo de reacción, precediendo la salida del reactor. Por tanto, cuando la reacción tarda 2 horas para completar la reacción hasta que se logran todas las propiedades predeterminadas, entonces se añade preferiblemente el dispersante 12 minutos antes de salir del reactor.

La otra situación para añadir el dispersante a la resina es "mientras que la resina sale del reactor". Esto puede lograrse, por ejemplo usando un mezclador en línea, que se conoce bien por el experto en la técnica de la síntesis de resina. Los mezcladores en línea están disponibles por ejemplo a través de Sulzer Chemtech.

En caso de que se use una mezcla de resinas, puede añadirse el dispersante a una de las resinas o a ambas por separado, mediante un procedimiento según la invención.

La composición según la invención puede usarse de forma ventajosa en una composición de recubrimiento en polvo. Una composición de recubrimiento en polvo generalmente comprende una resina, un agente reticulante, un pigmento y un dispersante. Adicionalmente, pueden añadirse otros componentes a la composición de recubrimiento en polvo, por ejemplo agentes de control de la fluencia, catalizadores, cargas, estabilizantes de luz, biocidas, y agentes desgasificantes.

Por la composición de recubrimiento en polvo quiere decirse aquí y a continuación en el presente documento una composición sólida que es adecuada para su aplicación como un polvo sobre un sustrato. Por sólido quiere decirse aquí y a continuación en el presente documento un compuesto que es sólido a temperatura ambiente a presión atmosférica. La temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición de recubrimiento en polvo se encuentra en o por encima de 20°C . Preferiblemente, la T_g está por encima de 35°C , más preferiblemente por encima de 45°C . Se determina la T_g mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición que comprende al menos una resina y al menos un dispersante en el que se prepara la resina en un reactor y se añade el dispersante antes de que la resina salga del reactor o mientras está saliendo del reactor.

La presente invención también se refiere a una composición de recubrimiento

en polvo que comprende al menos una resina y al menos un agente reticulante en la que está presente al menos un dispersante en la composición y se añade el dispersante durante la síntesis de la resina o mientras que la resina sale del reactor. La composición de recubrimiento en polvo según la invención resulta tras el curado en un recubrimiento con propiedades mejoradas con respecto a la opacidad, brillo y facilidad de tratamiento en comparación con una composición de recubrimiento en polvo en la que se añade el dispersante a la resina en otro punto en el tiempo. La composición de recubrimiento en polvo según la presente invención comprende preferiblemente al menos un pigmento.

La presente invención también se refiere a un recubrimiento obtenido reticulando la composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina y al menos un agente reticulante en el que está presente al menos un dispersante en la composición y se añade el dispersante durante la síntesis de la resina o mientras que la resina sale del reactor. La presente invención también se refiere a un sustrato total o parcialmente recubierto con una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina y al menos un agente reticulante en la que está presente al menos un dispersante en la composición y se añade el dispersante durante la síntesis de la resina o mientras que la resina sale del reactor.

El agente reticulante presente en la composición de recubrimiento en polvo no es particularmente crítico. La naturaleza del agente reticulante viene determinada por la naturaleza de los grupos funcionales en la resina. Los grupos funcionales en el agente reticulante deben poder hacerse reaccionar con los grupos funcionales en la resina. Los ejemplos de agentes reticulantes son resinas epoxídicas, poliaminas, isocianatos, aminoresinas, poli(ácidos carboxílicos), ácidos anhídridos, polifenoles, compuestos de tipo Primid® y combinaciones de cualquiera de ellos.

Dependiendo de la naturaleza de los grupos funcionales en la resina, se elegirá el agente reticulante de modo que reaccione con los grupos funcionales de la resina. Se curará la composición que comprende al menos la resina y el agente reticulante. Este procedimiento de curado se conoce bien por el experto en la técnica de preparación de recubrimientos. Los ejemplos de procedimientos de curado son curado térmico, curado con radiación electromagnética, tal como por ejemplo curado por haz de electrones o UV. Dependiendo de la naturaleza de los grupos funcionales también es posible usar dos (curado doble) o más tipos de procedimientos de curado.

El pigmento presente en la composición de recubrimiento en polvo puede ser

de una naturaleza orgánica o inorgánica. Por pigmento quiere decirse aquí y a continuación en el presente documento una sustancia que consiste en partículas, que es prácticamente insoluble en el aglutinante y que se usa como un colorante (DIN 55943). Un colorante es una sustancia que da color. Por aglutinante quiere decirse la combinación de resina y agente reticulante. Los pigmentos adecuados para su uso en la composición de recubrimiento según la invención y en la composición de recubrimiento en polvo son por ejemplo pigmentos blancos, pigmentos de color, pigmentos negros, pigmentos de efecto especial y pigmentos fluorescentes. Generalmente el pigmento puede estar presente en una composición de recubrimiento y más específicamente en una composición de recubrimiento en polvo en una cantidad del 1-50% p/p. Sin embargo, el pigmento puede estar presente en una composición de recubrimiento en polvo que comprende la composición según la invención en cantidades incluso más elevadas, por ejemplo hasta el 90% p/p, preferiblemente entre el 50 y el 85% p/p, más preferiblemente superior al 60% p/p, sin embargo preferiblemente inferior al 80% p/p.

La presente invención también se refiere a una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina, al menos un agente reticulante, al menos un pigmento y al menos un dispersante, en la que la composición de recubrimiento en polvo tras el curado tiene una opacidad menor que la misma composición en ausencia de cualquier dispersante. Preferiblemente la composición de recubrimiento en polvo tiene, tras el curado, una opacidad que es el 25% inferior a la opacidad de la misma composición de recubrimiento en polvo curada en ausencia de cualquier dispersante. La opacidad menor que puede obtenerse tras curar una composición de recubrimiento en polvo según la invención se logra con niveles tanto altos como bajos de pigmento. Sin embargo, se logra de forma ventajosa con una composición que contiene más del 40% (p/p) de pigmento. Preferiblemente con más del 50% p/p, más preferiblemente entre el 50 y el 85% p/p, incluso más preferiblemente superior al 60% p/p, sin embargo preferiblemente inferior al 80% p/p.

La presente invención también se refiere a un sustrato total o parcialmente recubierto con una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina, al menos un agente reticulante, al menos un pigmento y al menos un dispersante, en la que la composición de recubrimiento en polvo tras el curado tiene una opacidad menor que la misma composición en ausencia de cualquier dispersante.

La presente invención también se refiere a un recubrimiento obtenido tras curar una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina, al

menos un agente reticulante, al menos un pigmento y al menos un dispersante, en la que el recubrimiento tiene una opacidad menor que el recubrimiento obtenido tras curar la misma composición de recubrimiento en polvo en ausencia de cualquier dispersante.

5 La influencia del momento de adición del dispersante a la resina y por tanto de la invención, se representa por ejemplo en el gráfico 1. En este gráfico se muestra que el parámetro "opacidad" aumenta bruscamente tras un cierto valor de la carga del pigmento (determinada como pigmento en peso por composición de recubrimiento en peso). Puede observarse a partir del gráfico 1 que cuando no se añade nada de
10 dispersante (representado por la curva marcada como "Uralac® P865 convencional"); el aumento brusco en el valor de la opacidad tiene lugar aproximadamente en el 45% p/p (Uralac® P865 es un poliéster con grupo funcional carboxilo disponible comercialmente vendido por DSM Coating Resins, Países Bajos). Añadiendo un dispersante disponible comercialmente (Disperbyk® 180, vendido por BYK Chemie
15 International) en la premezcla da como resultado un desplazamiento del aumento brusco hacia aproximadamente el 49% p/p. Con "en la premezcla" se hace referencia al momento en el que se añade el dispersante, es decir, se añade el dispersante junto con los otros componentes que forman la composición de recubrimiento, incluyendo la resina, en una prensa extrusora. Por tanto, se añade el dispersante sólo en un
20 momento cuando la resina ya ha salido hace tiempo del reactor de síntesis de la resina. Cuando se añade exactamente el mismo dispersante en exactamente la misma cantidad pero en el momento en que se sintetiza la resina, se desplaza el aumento brusco en la opacidad hacia arriba hacia cargas de pigmento más elevadas.

Se aclarará la invención adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no
25 limitantes.

EJEMPLOS

Preparación de la composición de resina

Para la preparación de la composición de resina, se sintetizaron en primer lugar
30 resinas de poliéster. Uralac® P 865 es un poliéster con grupo funcional carboxilo, disponible de DSM Coating Resins, con un intervalo de índice de acidez IA= 33-37 mg KOH/g, Tg= 56°C.

Uralac® P 4050 es un poliéster con grupo funcional carboxilo, disponible de DSM Coating Resins, con un intervalo de índice de acidez IA= 68-76 mg KOH/g, Tg = 58°C.

35 El índice de acidez es la cantidad de KOH que es necesaria para neutralizar los

constituyentes ácidos en 1 gramo de resina. Uralac® P 1580 es un poliéster con grupo funcional hidroxilo, disponible de DSM Coating Resins, con un intervalo de índice de hidróxido (IOH) = 75-95 mg KOH/g, el índice de acidez es de 10 mg KOH/g como máximo, Tg= 51°C. El índice de hidróxido se calcula a partir del valor delta (VD) y del
5 índice de acidez (IA). El valor delta es la diferencia entre el índice de hidróxido y el índice de acidez de una resina, expresado en mg de KOH/g de resina. Los grupos hidroxilo se acetilan con una cantidad conocida de anhídrido acético. Se hidroliza el exceso de anhídrido durante una predosificación de disolución de valoración. El ácido acético formado se valora con una disolución de hidróxido de potasio acuoso, junto
10 con los grupos ácidos. La diferencia entre el blanco y la muestra determina el valor delta (VD).

Se sintetizaron las resinas de poliéster por esterificación directa en un intervalo de temperatura de entre 220°C y 270°C. Tras la síntesis, las resinas de poliéster se separaron cada una en dos partes, procesándose adicionalmente en resinas A, B
15 (Uralac® P 865); C, D (Uralac® P 4050) y E, F (Uralac® P 1580) respectivamente.

Resina A

Se enfrió una resina de poliéster Uralac® P 865 no modificada en el reactor de síntesis hasta una temperatura de 180°C. Tras esto, la resina salió del reactor y se
20 enfrió adicionalmente hasta temperatura ambiente.

Resina B

Al final de la síntesis de resina de poliéster Uralac® P 865, se dejó enfriar la resina hasta una temperatura de 180°C, estando todavía en el reactor de síntesis. Tras
25 alcanzar 180°C, se añadió el 2% p/p (cantidad de dispersante en resina) de Disperbyk® 180 (Byk Chemie International) a Uralac® P 865, estando todavía en el reactor. Se agitó la composición durante 15 minutos a 180°C. Tras esto, la composición salió del reactor y se enfrió adicionalmente hasta temperatura ambiente.

30 Resina C

Se enfrió una resina de poliéster Uralac® P 4050 no modificada en el reactor de síntesis hasta una temperatura de 180°C. Tras esto, la resina salió del reactor y se enfrió hasta temperatura ambiente.

35 Resina D

- 10 -

Al final de la síntesis de la resina de poliéster de Uralac® P 4050, se dejó enfriar la resina hasta una temperatura de 180°C, estando todavía en el reactor de síntesis. Tras alcanzar 180°C, se añadió el 2% p/p (cantidad de dispersante en resina) de Disperbyk® 180 (Byk Chemie International) a Uralac® P 4050. Se agitó la composición durante 15 minutos a 180°C. Tras esto, la composición salió del reactor y se enfrió adicionalmente hasta temperatura ambiente.

Resina E

Se enfrió una resina de poliéster Uralac® P 1580 no modificada en el reactor de síntesis hasta una temperatura de 180°C. Tras esto, la resina salió del reactor y se enfrió adicionalmente hasta temperatura ambiente.

Resina F

Al final de la síntesis de la resina de poliéster de Uralac® P 1580, se dejó enfriar la resina hasta una temperatura de 180°C, estando todavía en el reactor de síntesis. Tras alcanzar 180°C, se añadió el 5% p/p (cantidad de dispersante en resina) de Disperbyk® 180 (Byk Chemie International) a Uralac® P 1580. Se agitó la composición durante 15 minutos a 180°C. Tras esto, la composición salió del reactor y se enfrió adicionalmente hasta temperatura ambiente.

Ejemplos I, II, III, IV y

experimento comparativo A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1, y D2

Se formularon las composiciones de recubrimiento en polvo con pigmento blanco que contienen los siguientes componentes tal como se describe en las tablas 1 y 2 (se dan las cantidades en partes en peso). En los experimentos comparativos indicados con un índice "1", no se añade nada de dispersante. En los experimentos comparativos indicados con un índice "2", se añade el dispersante por separado en un premezclador junto con los otros componentes (también se hará referencia a este como "dispersante externo"). También se hará referencia a los ejemplos según la invención como "dispersante interno".

Tabla 1

	Exp.Comp. A-1; sin dispersante	Exp.Comp. A-2; dispersante externo	Ejemplo I; dispersante interno	Exp.Comp. B-1; sin dispersante	Exp.Comp. B-2; dispersante externo	Ejemplo II; dispersante interno
--	--------------------------------------	---	--------------------------------------	--------------------------------------	---	---------------------------------------

- 11 -

Resina A	190	190		133	133	
Resina B			190			133
Agente reticulante Primid® XL-552;	10	10	10	7	7	7
Dispersante Disperbyk® 180;		3,8			2,66	
Pigmento blanco Kronos® 2160;	100	100	100	168	168	168
Aditivo de fluencia Resiflow® PV 5;	3	3	3	3,08	3,08	3,08
Agente desgasificante Benzoina	0,833	0,833	0,833	0,56	0,56	0,56

Tabla 2

	Exp.Comp. C-1; sin dispersante	Exp.Comp. C-2; dispersante externo	Ejemplo III; dispersante interno	Exp.Comp. D-1; sin dispersante	Exp.Comp. D-2; dispersante externo	Ejemplo IV; dispersante interno
Resina C	102	102		71,4	71,4	
Resina D			102			71,4
Araldite® GT 7004	98	98	98	68,6	68,6	68,6
Disperbyk® 180		2,04			1,43	
Kronos® 2160	100	100	100	168	168	168
Resiflow® PV 5	3	3	3	3,08	3,08	3,08
Benzoina	1,5	1,5	1,5	1,05	1,05	1,05

Primid es una marca comercial registrada de EMS Chemie

5 Disperbyk es una marca comercial registrada de BYK Chemie International

Kronos es una marca comercial registrada de Kronos Europa

Resiflow es una marca comercial registrada de Worlee-chemie GmbH

Araldite es una marca comercial registrada de Huntsman advanced materials (Europa)

- 10 Se mezclaron los componentes en un premezclador (Mezclador Microtron MB 550 de Kinematica), se homogeneizaron y se extruyeron en una prensa extrusora de husillo doble (Prism TSE 16 PC (200 RPM, 120°C)). Se molió el producto extruido (Retsch ZM 100 (18000 RPM)) y se tamizó (Retsch vibro (90 µm)) hasta obtener un polvo con tamaño de partícula inferior a 90 µm). Se pulverizaron los polvos
- 15 electrostáticamente sobre un sustrato de aluminio (AL-46). Los sustratos recubiertos

se curaron durante 10 minutos a 180°C. Se notifican las propiedades de los sustratos recubiertos resultantes en las tablas 3 y 4.

Tabla 3

	Exp.Comp. A-1; sin dispersante	Exp.Comp. A-2; dispersante externo	Ejemplo I; dispersante interno	Exp.Comp. B-1; sin dispersante	Exp.Comp. B-2; dispersante externo	Ejemplo II; dispersante interno
Opacidad	32	74	21	291	189	45
Brillo 20°	88	87	90	62	70	78
Brillo 60°	96	97	96	89	90	87
Fluencia	6	5	7,5	2	2	6
Impacto <i>60 ip / 50 μm inicial</i>	pasa	2 grietas	pasa	pasa	pasa	pasa
Tiempo de gelificación a 200°C, seg.	150	177	180	130	140	160
Estabilidad térmica (b*)						
b* inicial	0,5	0,5	0,3	0,6	1	0,6
b* 60' 220°C	0,9	1,5	1	1	4	1,1
db* 60' 220°C	0,5	0,9	0,7	0,4	3	0,5
b* 10' 240°C	0,7	2	0,9	1,1	2,4	1,3
db* 10' 240°C	0,3	1,4	0,6	0,5	1,3	0,7

5

Tabla 4

	Exp.Comp. C-1; sin dispersante	Exp.Comp. C-2; dispersante externo	Ejemplo III; dispersante interno	Exp.Comp. D-1; sin dispersante	Exp.Comp. D-2; dispersante externo	Ejemplo IV; dispersante interno
Opacidad ¹	64	69	73	513	479	155
Brillo 20°	93	90	93	44	18	77
Brillo 60°	101	98	99	88	63	93
Fluencia ²	7	6	7	1	1	3
Impacto ³ <i>60 ip/ 50 μm tras un día</i>	pasa	pasa	pasa	no pasa	no pasa	pasa
Tiempo de gelificación a 200°C, seg. ⁴	135	90	92	190	145	115
Estabilidad térmica (b*) ⁵						
b* inicial	0,4	1	0,8	0,7	1,5	0,3
b* 60' 220°C	0,8	1,4	1,1	1,1	3,1	0,7

db* 60' 220°C	0,4	0,4	0,3	0,4	1,6	0,4
b* 10' 240°C	1,2	1,6	1,6	1,3	3,2	0,8
db* 10' 240°C	0,8	0,6	0,8	0,6	1,7	0,5

¹Se miden las propiedades de opacidad y brillo del recubrimiento en polvo con un medidor de opacidad-brillo Byk Gardner a un espesor de capa de 60 µm. Se prefiere un valor bajo de opacidad y se prefiere un valor alto para el brillo.

- 5 ²Se determina la fluencia visualmente en comparación con paneles de PCI y se puntúa con un valor de entre 1-10, con 10 = el mejor

³ASTM D2794

⁴DIN 55 990

- 10 ⁵Las propiedades de color del recubrimiento en polvo pueden expresarse con un valor b*, medido con un microcolorímetro Dr Lange medido a un espesor de capa de 60 µm según ISO 7724. Cuanto más cerca está el valor b* de cero, mejor.

- 15 Los resultados muestran que la adición de un agente de dispersión de pigmentos en el reactor de síntesis de la resina (ejemplo I-IV) proporciona mejores propiedades que no añadir o añadir un agente de dispersión de pigmentos en la premezcla del recubrimiento en polvo (experimentos comparativos). Con la adición de un agente de dispersión de pigmentos en el reactor de síntesis de resina, puede obtenerse una composición de recubrimiento con propiedades que todavía no se conocen en la técnica, lo que hace posible aplicar cargas de pigmento más elevadas sin afectar al aspecto del recubrimiento.

Se realizó el mismo tipo de experimentos tal como se describió anteriormente con un poliéster con grupo funcional hidroxilo (Uralac® P 1580), cuya preparación se describió anteriormente.

- 25 Ejemplos V y VI y
experimento comparativo E1, E2, F1 y F2

Se formularon las composiciones de recubrimiento en polvo con pigmento blanco que contienen los siguientes componentes tal como se describe en la tabla 5 (se dan las cantidades en partes en peso).

30

Tabla 5

	Exp.Comp. E-1; sin	Exp.Comp. E-2;	Ejemplo III; dispersante	Exp.Comp. F-1; sin	Exp.Comp. F-2	Ejemplo IV; dispersante
--	-----------------------	-------------------	-----------------------------	-----------------------	------------------	----------------------------

- 14 -

	dispersante	dispersante externo	interno	dispersante	dispersante externo	interno
Resina E	142	142		85	85	
Resina F			142			85
Agente reticulante; Vestagon® B 1530	58	58	58	36,43	36,43	36,43
Disperbyk® 180		2,04			4,3	
Kronos® 2160	100	100	100	188,5	188,5	188,5
Resiflow® PV 5	3	3	3	3,10	3,10	3,10
Benzoina	1,5	1,5	1,5	0,91	0,91	0,91

Vestagon es una marca comercial registrada de Degussa AG

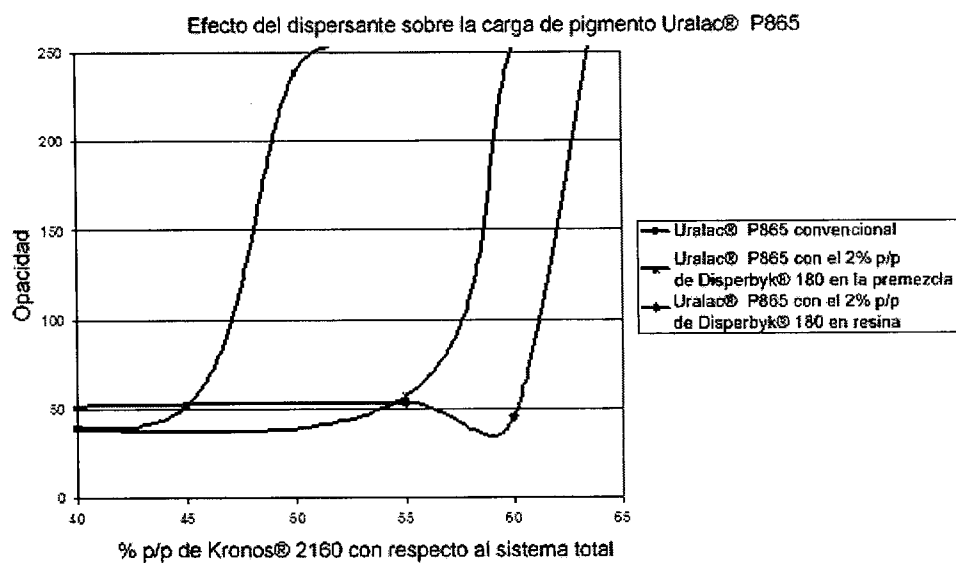
- Se prepararon los sustratos recubiertos de la misma manera tal como se describió anteriormente. Se notifican las propiedades de los sustratos recubiertos resultantes en la tabla 6.

Tabla 6

	Exp.Comp. E-1; sin dispersante	Exp.Comp. E-2; dispersante externo	Ejemplo III; dispersante interno	Exp.Comp. F-1; sin dispersante	Exp.Comp. F-2; dispersante externo	Ejemplo IV; dispersante interno
Opacidad ¹	76	155	76	145	255	140
Brillo 20°	76	71	76	60	50	60
Brillo 60°	89	90	90	82	81	83
Fluencia ²	8	3	9	3	2	5,5

- Los resultados muestran que la adición de una agente de dispersión de pigmentos en el reactor de síntesis de resina mejora la fluencia de la composición de recubrimiento final sin deteriorar la opacidad y el brillo. Comparando esto con la situación en la que se añade el dispersante sólo tras la síntesis o ni siquiera se añade, está claro que se mejora el resultado global, mientras que es posible incorporar niveles elevados de pigmento. Por tanto, la composición obtenida según el procedimiento tiene propiedades que todavía no se conocen en la técnica, lo que hace posible usar cargas de pigmento elevadas manteniendo o mejorando las demás propiedades.
- Gráfico 1: Influencia de dispersante sobre la cantidad de pigmento con respecto a la opacidad del recubrimiento final.

- 15 -



REIVINDICACIONES

- 1.- Composición adecuada para una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina y al menos un dispersante caracterizada porque se añade el dispersante durante la síntesis de la resina o mientras que la resina sale del reactor.
- 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque se elige la resina de la lista que comprende resina de poliéster, resina acrílica, poliesteramida, resina epoxídica o una combinación de cualquiera de ellas.
- 3.- Composición según una cualquiera de la reivindicación 1-2, caracterizada porque la resina tiene una temperatura de transición vítrea, T_g , por encima de 35°C , preferiblemente por encima de 45°C .
- 4.- Procedimiento para la preparación de una composición que comprende al menos una resina y al menos un dispersante caracterizado porque se prepara la resina en un reactor y porque se añade el dispersante antes de que la resina salga del reactor o mientras está saliendo del reactor.
- 5.- Composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina, al menos un agente reticulante, caracterizada porque está presente al menos un dispersante en la composición y porque se añade el dispersante durante la síntesis de la resina o mientras que la resina sale del reactor.
- 6.- Composición según la reivindicación 5, caracterizada porque la composición comprende al menos un pigmento.
- 7.- Recubrimiento obtenido mediante la reticulación de la composición de recubrimiento en polvo según una cualquiera de la reivindicación 5-6.
- 8.- Composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina, al menos un agente reticulante, al menos un pigmento y al menos un dispersante, en la que la composición de recubrimiento en polvo tras el curado tiene una opacidad menor que la misma composición en ausencia de cualquier dispersante.
- 9.- Composición de recubrimiento en polvo según la reivindicación 8, caracterizada porque la opacidad de la composición de recubrimiento en polvo que comprende el dispersante es el 25% menor que la opacidad de la misma composición de recubrimiento en polvo en ausencia de cualquier dispersante.
- 10.- Composición de recubrimiento en polvo según una cualquiera de la reivindicación 8-9, caracterizada porque se alcanza la opacidad menor para una composición que contiene más del 40% (p/p) de pigmento.
- 11.- Recubrimiento obtenido tras curar una composición de recubrimiento en

- 18 -

RESUMEN

Composición adecuada para una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina y al menos un dispersante en la que se añade el dispersante durante la síntesis de la resina o mientras que la resina sale del reactor.

DATA SHEET 24528

To be filed on or before: ~~24 December 2005~~24.06.2007**Title:**

COMPOSITION SUITABLE FOR A POWDER COATING COMPOSITION COMPRISING
AT LEAST ONE RESIN AND AT LEAST ONE DISPERSANT

Applicant:

DSM IP Assets B.V.
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen
Netherlands

Priority/priorities to be claimed:

European Application No. 04078582.6 Filed in EUROPEAN PROCEDURE on 24
December 2004

Assignment:

The right to the invention is based on employment contracts between the
inventor and the applicant.

Inventors:

1. MOLHOEK Leendert Jan
Jos Lussenburglaan 17
8072 HV Nunspeet
Netherlands
Country of citizenship: Netherlands
2. BOLKS Jurjen
Philidorstraat 14
8031VW Zwolle
Netherlands
Country of citizenship: Netherlands

Remarks:

- Please keep this patent application alive, unless you receive our explicit instructions
not to do so.

PATENT COOPERATION TREATY

From the RECEIVING OFFICE

PCT

To:

C.A. VAN TOL-Koutstaal
DSM Patents & Trademarks
P.O. Box 9
6160 MA Geleen
PAYS-BAS

NOTIFICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION NUMBER AND OF THE
INTERNATIONAL FILING DATE

(PCT Rule 20.5(c))

73 4095

Date of mailing
(day/month/year)

25. 01. 2005

Applicant's or agent's file reference
24528WO

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP2005/013408

International filing date (day/month/year)
08/12/2005

Priority date (day/month/year)
24/12/2004

Applicant
DSM IP ASSETS B.V.

Title of the invention

1. The applicant is hereby notified that the international application has been accorded the international application number and the international filing date indicated above.
2. The applicant is further notified that the record copy of the international application was transmitted to the International Bureau on the above date of mailing.

3. ☐ Other: _____

* The International Bureau monitors the transmittal of the record copy by the receiving Office and will notify the applicant (with Form PCT/IB/301) of its receipt. Should the record copy not have been received by the expiration of 14 months from the priority date, the International Bureau will notify the applicant (Rule 22.1(c)).

Name and mailing address of the Receiving Office
 European Patent Office, P.O. 5816 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel.: (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer


M. TSONI
12.1.2005
The Hague

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 24528WO	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/EP2005/013408	International filing date (day/month/year) 08/12/2005	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 24/12/2004
Applicant DSM IP ASSETS B.V.		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 3 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box No. II)

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box No. III)

4. With regard to the title,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
- ☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
- ☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the drawings,

- a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____
 - ☐ as suggested by the applicant
 - ☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
 - ☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
- b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2005/013408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to European classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) IPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 129 489 A (CHRISTENSON ET AL) 12 December 1978 (1978-12-12) column 4, line 5 - line 43	1-11
X	US 4 148 776 A (DUNLOP ET AL) 10 April 1979 (1979-04-10) column 2, line 27 column 3, line 1 - line 5 column 4, line 24 column 6, line 1 - line 7	1-11
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance B" prior document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P" document published prior to the international filing date but after the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 March 2006		Date of mailing of the international search report 07/04/2006
Name and mailing address of the ISA: European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL-2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 631 4004 Fax: (+31-70) 340-2040		Authorized officer Inauner, H-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2005/013408

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
US 4129489	A	12-12-1978	NONE
US 4148776	A	10-04-1979	NONE

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

C.A. VAN TOL KOUTSTAAL

DSM Intellectual Property

P.O. Box 9

NL-6160 MA Geleen

Netherlands

DSM IP

20 MRT 2006

EA

Reg.

B

Bijz.

2006

Date of mailing (day/month/year) 09 March 2006 (09.03.2006)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 24528WO	International application No. PCT/EP2005/013408

The applicant is hereby notified that the international Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

DSM IP ASSETS B.V. (for all designated States except US)

MOLHOEK, Leendert, Jan et al (for US)

International filing date : 08 December 2005 (08.12.2005)

Priority date(s) claimed : 24 December 2004 (24.12.2004)

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 27 January 2006 (27.01.2006)

List of designated Offices :

AP : BW, GH, GM, KE, LS, MW, VZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

EP : AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO,

SE, SI, SK, TR

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GO, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,

LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,

SD, SE, SG, SK, SI, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.89.75

Authorized officer:

David VALEK

Telephone No. (41-22) 338.89.86

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 16 March 2006 (16.03.2006)		To C.A. VAN TOL-KOUTSTAAL DSM Intellectual Property 03 APR 2006 P.O. Box 9 NL-6160 MA Geleen PAYS-BAS BA Reg. Bureau nr. AMU 4764	
Applicant's or agent's file reference 24528WO		IMPORTANT NOTIFICATION	
International application No. PCT/EP2005/013408		International filing date (day/month/year) 08 December 2005 (08.12.2005)	
International publication date (day/month/year) Not yet published		Priority date (day/month/year) 24 December 2004 (24.12.2004)	
Applicant DSM IP ASSETS B.V. et al			

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s), relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
24 December 2004 (24.12.2004)	04071502.6	EP	27 January 2006 (27.01.2006)

The International Bureau of WIPO 34 Chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 538 92 70 From PCT/IS 504 (October 2005)	Authorized Officer Carlos Roy - Gijsbertus Beijer Facsimile No. +41 22 740 14 35 Telephone No. +41 22 368 65 31
--	--

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

C.A. van Tol - Koutstaai
DSM Intellectual Property
Office Geleen
P.O. BOX 9
NL-6160 MA Geleen
PAYS-BAS

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing
(day/month/year)

09.03.2007

Applicant's or agent's file reference
24528WO

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP2005/013408

International filing date (day/month/year)
08.12.2005

Priority date (day/month/year)
24.12.2004

Applicant
DSM IP ASSETS B.V. et al.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. **REMINDER**

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary report on patentability. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the International
preliminary examining authority



European Patent Office
D 80098 Munich
Tel: +49 89 2399-0 Fax: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399-4465

Authorized Officer

FERNANDEZ GOMEZ, L

Tel: +49 89 2399-7445



44

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 24528WO		FOR FURTHER ACTION	See Form PCT/IPEA416
International application No. PCT/EP2005/013408	International filing date (day/month/year) 08.12.2005	Priority date (day/month/year) 24.12.2004	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C09D5/00			
Applicant DSM IP ASSETS B.V. et al.			
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau a total of 1 sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).			
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 12.06.2006		Date of completion of this report 09.03.2007	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399-0 Tx: 523655 epmu d Fax: +49 89 2399-4465		Authorized officer TRAUNER, H Telephone No. +49 39 2399-7533 	

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/EP2005/013408

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-14 as originally filed

Claims, Numbers

1-11 received on 12.06.2006 with letter of 12.06.2006

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):
 4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
 - ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY

international application No.
PCT/EP2005/013408

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	5-9
	No: Claims	1-4,10,11
Inventive step (IS)	Yes: Claims	5-9
	No: Claims	1-4,10,11
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-11
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)

International application No.

PCT/EP2005/013408

Ad V

The subject-matter of the present application does not comply with the requirements of Art 33(1)-(3) PCT.

D1 relates to the preparation of powder coating compositions (col. 1, lines 8-12). In the first step of the process a mixture is prepared containing one or more ethylenically unsaturated monomers (col. 2, lines 30-33). The mixture can contain crosslinkers (col. 3, lines 20-col.4, line 4). Additives which can be incorporated into the mixture include resinous pigment dispersants, i.e. the dispersant is added during the resin synthesis according to the wording of present claim 1.

Thus, the disclosure of D1 anticipates the subject-matter of at least independent claims 1, 10 and 11.

The compositions and coatings containing a dispersant in addition to the pigment seem to be novel and inventive.

Reference to letter dated 12 June 2006 concerning the European Patent Application
EP 2005/013408, - DSM IP Assets B.V. - 2452BW

EPO - DG1

- 1 -

13 JUN 2006

AMENDED CLAIMS

111

- 1 Powder coating composition comprising at least one resin and at least one
crosslinker characterised in that at least one dispersant is present in the
5 composition and that the dispersant is added during the resin synthesis or while
the resin leaves the reactor.
- 2 Composition according to claim 1, characterised in that the resin is chosen from the
list comprising polyester resin, acrylic resin, polyesteramide, epoxy resin or a
combination of any of them.
- 10 3 Composition according to any one of claim 1-2 characterised in that the resin has a
glass transition temperature, T_g, above 35 °C, preferably above 45 °C.
- 4 Composition according to anyone of claim 1-3 characterised in that the composition
comprises at least one pigment.
- 5 Composition comprising at least one resin, at least one crosslinker, at least one
15 pigment and at least one dispersant, wherein the powder coating composition after
curing has a haze lower than the same composition in the absence of any
dispersant.
- 6 Composition according to claim 5 characterised in that the haze of the powder
coating composition comprising the dispersant is 25 % lower than the haze of the
20 same powder coating composition in the absence of any dispersant.
- 7 Composition according to anyone of claim 5-6 characterised in that the lower haze
is reached for a composition containing more than 40% (w/w) of pigment.
- 8 Coating obtained by crosslinking the powder coating composition according to
anyone of claim 1-7.
- 25 9 Coating obtained after curing a powder coating composition comprising at least
one resin, at least one crosslinker, at least one pigment and at least one
dispersant, wherein the coating has a haze lower than the coating obtained after
curing the same powder coating composition in the absence of any dispersant.
- 30 10 Substrate fully or partly coated with a powder coating composition according
to any one of claim 1-7.
- 11 Process for the preparation of a powder coating composition comprising at least
one resin and at least one dispersant characterised in that the resin is prepared in
a reactor and that the dispersant is added before the resin leaves the reactor or
while leaving the reactor.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

1.- Composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina y al menos un agente reticulante caracterizada porque está presente al menos un dispersante en la composición y porque se añade el dispersante durante la síntesis de la resina o mientras que la resina sale del reactor.

2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque se elige la resina de la lista que comprende resina de poliéster, resina acrílica, poliesteramida, resina epoxídica o una combinación de cualquiera de ellas.

3.- Composición según una cualquiera de la reivindicación 1-2, caracterizada porque la resina tiene una temperatura de transición vítrea, Tg, por encima de 35°C, preferiblemente por encima de 45°C.

4.- Composición según una cualquiera de la reivindicación 1-3, caracterizada porque la composición comprende al menos un pigmento.

5.- Composición que comprende al menos una resina, al menos un agente reticulante, al menos un pigmento y al menos un dispersante, en la que la composición de recubrimiento en polvo tras el curado tiene una opacidad menor que la misma composición en ausencia de cualquier dispersante.

6.- Composición según la reivindicación 5, caracterizada porque la opacidad de la composición de recubrimiento en polvo que comprende el dispersante es el 25% menor que la opacidad de la misma composición de recubrimiento en polvo en ausencia de cualquier dispersante.

7.- Composición según una cualquiera de la reivindicación 5-6, caracterizada porque se alcanza la opacidad menor para una composición que contiene más del 40% (p/p) de pigmento.

8.- Recubrimiento obtenido por reticulación de la composición de recubrimiento en polvo según una cualquiera de la reivindicación 1-7.

9.- Recubrimiento obtenido tras curar una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina, al menos un agente reticulante, al menos un pigmento y al menos un dispersante, en el que el recubrimiento tiene una opacidad menor que el recubrimiento obtenido tras curar la misma composición de recubrimiento en polvo en ausencia de cualquier dispersante.

10.- Sustrato total o parcialmente recubierto con una composición de recubrimiento en polvo según una cualquiera de la reivindicación 1-7.

11.- Procedimiento para la preparación de una composición de recubrimiento en polvo que comprende al menos una resina y al menos un dispersante caracterizado

- 2 -

porque se prepara la resina en un reactor y porque se añade el dispersante antes de que la resina salga del reactor o mientras está saliendo del reactor.