

MEZCLA DE COMPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTO EN POLVO

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se refiere a una mezcla de composición
5 de recubrimiento en polvo que comprende una composición
reticulable que es reticulable mediante Adición Real de Michael
(RMA, por sus siglas en inglés) y un sistema catalizador que
cataliza la RMA, un proceso para recubrir artículos usando tal
mezcla de composición de recubrimiento en polvo y los artículos
10 recubiertos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los recubrimientos en polvo son materiales sólidos
secos, finamente divididos, que fluyen libremente a temperatura
ambiente y que han ganado popularidad en los últimos años
15 frente a los recubrimientos líquidos. Los recubrimientos en
polvo se suelen curar a temperaturas elevadas, entre 120°C y
200°C, más típicamente entre 140°C y 180°C. Se necesitan
temperaturas elevadas para que el aglutinante fluya lo
suficiente como para permitir la formación de una película y
20 lograr un buen aspecto de la superficie del recubrimiento, pero
también para conseguir una alta reactividad para una reacción
de reticulación. A bajas temperaturas de curado, uno puede
enfrentarse a una cinética de reacción que no permitirá tiempos
de curado cortos cuando se exige un desarrollo completo de las
25 propiedades mecánicas y de resistencia; por otra parte, para

los sistemas en los que se puede crear una alta reactividad de los componentes, los recubrimientos probablemente tengan un aspecto pobre debido a la viscosidad relativamente alta de tales sistemas a temperaturas tan bajas, aumentando rápidamente aún más a medida que avanza la reacción de curado: la fluidez integrada en el tiempo de tales sistemas es demasiado baja para lograr una nivelación suficiente (véase, por ejemplo, *Progress in Organic Coatings*, 72 página 26-33 (2011)). Especialmente cuando se trata de películas más finas, el aspecto puede ser limitante. Por otra parte, las reactividades muy altas pueden dar lugar a problemas debidos a la reacción prematura al formular pinturas en polvo en un extrusor. Además, las formulaciones muy reactivas pueden tener una estabilidad de almacenamiento limitada.

Muchas composiciones de recubrimiento en polvo proporcionan recubrimientos que tienen un alto brillo después del curado. Existe una demanda creciente de pinturas y resinas en polvo que proporcionen revestimientos de buena calidad y con un brillo reducido. Además, es una ventaja que este tipo de recubrimientos puedan aplicarse sobre sustratos sensibles al calor, como tableros de fibra de densidad media (MDF, por sus siglas en inglés), madera, plásticos y determinadas aleaciones metálicas.

La solicitud de patente WO 2019/145472 describe una composición de recubrimiento en polvo que proporciona un

recubrimiento brillante sobre sustratos que son sustratos sensibles al calor, tales como tableros de fibra de densidad media (MDF), madera, plásticos y ciertas aleaciones metálicas, y es capaz de curar a baja temperatura con una alta velocidad de curado y tiempos de curado cortos aceptables, por lo que el tiempo de curado permanece suficientemente abierto para permitir el flujo y la coalescencia y lograr una buena formación de película con buenas apariencias de recubrimiento. Esta composición de recubrimiento es curable mediante RMA usando un sistema catalizador que facilita la reacción RMA.

Las composiciones de recubrimiento en polvo basadas en este sistema pueden sufrir una reacción prematura tras un almacenamiento prolongado. Por lo tanto, existe la necesidad de una composición de recubrimiento en polvo con buenas propiedades que pueda curar a bajas temperaturas con una alta velocidad de curado, que proporcione un recubrimiento mate y garantice una larga vida útil tras el almacenamiento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención aborda uno o más de los problemas anteriores proporcionando una mezcla de composición de recubrimiento en polvo como se describe en la reivindicación 1.

Por consiguiente, un primer aspecto de la invención está relacionado con una mezcla de composición de recubrimiento en polvo que comprende una composición reticulable y un sistema catalizador, en el que la composición reticulable está formada

por un componente donante reticulable A y un componente aceptor reticulable B que son reticulables mediante una reacción de Adición Real de Michael (RMA) a través del sistema catalizador, y cuyo sistema catalizador es capaz de catalizar la reacción de reticulación RMA a una temperatura de curado inferior a 200°C, preferentemente inferior a 175°C, más preferentemente inferior a 150°C, 140, 130 o incluso 120°C y preferentemente al menos 70°C, preferentemente al menos 80, 90 o 100°C,

en la que la composición reticulable comprende

a) el componente donante reticulable A que tenga al menos 2 grupos donantes C-H ácidos en metileno o metino activados, y

b) el componente aceptor reticulable B que tiene al menos 2 grupos aceptores insaturados C=C activados, que reaccionan con el componente A por Adición Real Michael (RMA) para formar una red reticulada,

y

en el que el sistema catalizador es un sistema catalizador separado que comprende una composición precursora de catalizador (P) y una composición activadora de catalizador (C) que están separadas macrofísicamente; en el que

- la composición de precursor de catalizador (P) comprende un precursor de catalizador P1; y
- la composición activadora de catalizador (C) comprende un activador de catalizador C1;

o

en el que el componente donante reticulable A y el componente aceptor reticulable B están separados macrofísicamente; y el sistema catalizador es

5 • un sistema de catalizador latente que comprende el precursor de catalizador P1 y el activador de catalizador C1; o bien

 • un sistema catalizador no latente que comprende una base fuerte;

10 en el que el precursor catalizador P1 es una base débil con un pKa de su forma protonada superior a 2, preferentemente superior a 3, más preferentemente superior a 4 y aún más preferentemente inferior en al menos 5 unidades al de los grupos C-H activados en el componente donante A; y el
15 activador catalizador C1 puede reaccionar con P1 a la temperatura de curado, produciendo una base fuerte (C1P1) que puede catalizar la reacción de adición de Michael entre A y B.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un método de recubrimiento en polvo de un sustrato que comprende

20 • aplicar una capa que comprenda una mezcla de composición de recubrimiento en polvo según el primer aspecto a una superficie de sustrato en la que el sustrato sea preferiblemente un sustrato sensible a la temperatura, preferiblemente MDF, madera, plástico, material compuesto o
25 sustratos metálicos sensibles a la temperatura como aleaciones;

y

- calentamiento a una temperatura de curado T_{cur} comprendida entre 75 y 200°C, preferentemente entre 80 y 180°C y más preferentemente entre 80 y 160, 150, 140, 130 o incluso 5 120°C, preferentemente mediante calentamiento por infrarrojos, en la que la viscosidad de la masa fundida a la temperatura de curado T_{cur} es preferentemente inferior a 60 Pas, más preferentemente inferior a 40, 30, 20, 10 o incluso 5 Pas; y
- curado a T_{cur} durante un tiempo de curado 10 preferentemente inferior a 40, 30, 20, 15, 10 o incluso 5 minutos.

En un tercer aspecto, la invención está relacionada con artículos recubiertos con un polvo que tiene una mezcla de composición de recubrimiento en polvo según el primer aspecto, 15 en el que los artículos tienen preferiblemente un sustrato sensible a la temperatura seleccionado preferiblemente del grupo de MDF, madera, plástico o aleaciones metálicas y en el que preferiblemente la densidad de reticulación XLD es al menos 0.01, preferiblemente al menos 0.02, 0.04, 0.07 o incluso 0.1 20 mol/ml (determinada mediante análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)) y es preferiblemente inferior a 3, 2, 1.5, 1 o incluso 0.7 mol/ml.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

A continuación, se describirán con más detalle 25 algunos aspectos de la invención. Para ello se hace referencia

a las figuras adjuntas.

La Figura 1 describe los gráficos DSC isotérmicos de la composición de recubrimiento en polvo PW1 curada a 120°C, tanto recién preparada como almacenada a 350°C durante 5 días.

5 La Figura 2 describe los gráficos isotérmicos de DSC para la mezcla 50/50 de mezclas de composición de recubrimiento en polvo de PWC3A+PWC3B1 curadas a 120°C, tanto cuando están recién preparadas como tras su almacenamiento a 350°C durante 30 días.

10 La Figura 3 describe los gráficos de barrido de temperatura DSC para la mezcla 20/1 de PWC5A+PWC5B entre 10-230°C, tanto recién preparada como tras su almacenamiento a 350°C durante 30 días.

La Figura 4 describe los gráficos DSC isotérmicos de PW6 y PW8 a 100°C.

La Figura 5 describe los gráficos de barrido de temperatura DSC para PW6 y PW8 entre -30-230°C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los inventores descubrieron sorprendentemente que una mezcla de composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención en la que el sistema catalizador o los componentes reticulables están separados macrofísicamente, proporciona una composición de recubrimiento que puede curarse a baja temperatura con alta velocidad de curado, que tiene una larga vida útil y proporciona un recubrimiento con aspecto

mate.

De acuerdo con la invención, el término "separado macrofísicamente" significa que los compuestos que reaccionan son esencialmente inaccesibles para la reacción química en la
5 mezcla de polvo por debajo de la temperatura de curado. Esto se debe a que no todos los componentes que reaccionan de la mezcla de la composición de recubrimiento en polvo se mezclan por fusión (también llamado extrusión) juntos. En la invención actual, los componentes reticulables están separados
10 macrofísicamente o el sistema catalizador está separado macrofísicamente.

En caso de que los componentes reticulables estén separados macrofísicamente, esto significa que el componente donante reticulable A no se mezcla en fusión con el componente
15 aceptor reticulable B. En caso de que el sistema catalizador separado esté separado macrofísicamente, esto significa que la composición precursora del catalizador (P) no se mezcla en fusión con la composición activadora del catalizador (C).

Los inventores descubrieron que cuando los
20 componentes A y B o (P) y (C) están separados macrofísicamente, es posible proporcionar una mezcla de polvos que se puede curar para formar un recubrimiento en polvo de buena calidad y con un aspecto mate o de desempolvado. Además, dado que los componentes A y B o (P) y (C) están separados macrofísicamente,
25 la probabilidad de que se produzcan reacciones durante el

almacenamiento es mucho menor y, por tanto, se obtiene una vida útil más larga.

Además, la mezcla de composición de recubrimiento en polvo también es adecuada para recubrimientos en polvo que pueden curarse a bajas temperaturas con una velocidad de curado relativamente alta, tiempos de curado cortos aceptables y lograr una buena reticulación con un buen aspecto del recubrimiento.

La mezcla de composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención puede curarse a una temperatura de curado T_{cur} elegida entre 75 y 200°C, preferiblemente entre 80 y 180°C y más preferiblemente entre 100 y 160, 150, 140, 130 o incluso 120°C y preferiblemente también usa calentamiento por infrarrojos. Preferiblemente, la viscosidad de la masa fundida a la temperatura de curado es inferior a 60 Pas, más preferiblemente inferior a 40, 30, 20, 10 o incluso 5 Pas. La viscosidad de la masa fundida puede medirse, por ejemplo, con un reómetro Brookfield CAP 2000 de cono y placa de acuerdo con ASTM D4287, usando el husillo No.5 y debe medirse al comienzo de la reacción o en la mezcla de la composición de recubrimiento en polvo sin actividad catalizadora.

Las bajas temperaturas de curado permiten usar la mezcla de composición de recubrimiento en polvo para el recubrimiento en polvo de sustratos sensibles a la temperatura, preferiblemente MDF, madera, plástico, materiales compuestos o

sustratos metálicos sensibles a la temperatura como aleaciones. Por lo tanto, la invención también se refiere en particular a tales artículos recubiertos con una mezcla de composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención. Se
5 descubrió que podían obtenerse buenas propiedades de recubrimiento con una buena densidad de reticulación XLD y las consiguientes buenas propiedades de recubrimiento.

Descripción de las modalidades

Mezcla de composiciones de recubrimiento en polvo

10 En una modalidad, la mezcla de composición de recubrimiento en polvo se prepara mediante las etapas de

- mezclar los componentes A y/o B de la composición reticulable con la composición precursora catalizadora (P) y, opcionalmente, con un retardador T para
15 obtener un precursor extruido;

- mezclar los componentes A y/o B de la composición reticulable con la composición activadora catalizadora (C) y, opcionalmente, con el retardador T para obtener un extruido activador;

20 • solidificar y granular el extruido precursor y el extruido activador para obtener una composición de polvo precursor y una composición de polvo activador;

- mezclar en seco las composiciones en polvo precursora y activadora para obtener la mezcla de composición
25 de recubrimiento en polvo.

En esta modalidad, las composiciones catalizadoras separadas (P) y (C) no se mezclan en fusión (la mezcla en fusión también se denomina extrusión). El precursor extruido puede comprender uno o ambos componentes reticulables RMA A y B. En caso de que el precursor extruido solo comprenda el componente A, el activador extruido comprenderá al menos el componente B y viceversa.

En otra modalidad, la mezcla de la composición de recubrimiento en polvo se prepara mediante

- 10 • mezclar en fusión el componente reticulable A para obtener un extruido donante y/o mezclar en fusión el componente reticulable B para obtener un extruido aceptor, en el que el componente reticulable A y/o B se mezcla en fusión con el sistema catalizador latente o no latente;
- 15 • solidificar y granular el donante y/o el aceptor extruido para obtener una composición de polvo donante y/o una composición de polvo aceptor;
- mezclar en seco la composición en polvo donante y la composición en polvo aceptora en caso de que los
- 20 componentes A y B se hayan mezclado por fusión; o mezclar en seco la composición en polvo donante o la composición en polvo aceptora con un componente reticulable B o A, respectivamente, que tengan una forma sólida triturable, en caso de que sólo el componente A o B se haya mezclado por fusión para obtener la
- 25 mezcla de composición de recubrimiento en polvo.

En una modalidad específica, la mezcla de composición de recubrimiento en polvo comprende una composición activadora de catalizador (C) que comprende

- un activador de catalizador que reside en un soporte en caso de que el activador de catalizador C1 sea líquido;

En otra modalidad específica, la mezcla de composición de recubrimiento en polvo comprende una composición precursora de catalizador (P) que comprende

- un precursor de catalizador que reside en un soporte en caso de que el precursor de catalizador P1 sea líquido;

El soporte es una sustancia porosa que puede absorber líquidos y es, por ejemplo, un soporte de sílice. Preferiblemente, el tamaño de las partículas (definido como D_v^{50}) del soporte está entre 5 y 200 μm , más preferiblemente entre 10 y 150 μm , aún más preferiblemente entre 10 y 100 μm , o entre 15 y 50 μm .

En tales modalidades, la mezcla de la composición de recubrimiento en polvo puede prepararse mediante

- mezclar en fusión los componentes A y B de la composición reticulable con la composición precursora catalizadora (P) y, opcionalmente, con el retardador T para obtener un precursor extruido;
- solidificar y granular el precursor extruido

para obtener una composición de precursor en polvo;

- mezclar en seco la composición en polvo precursora con el activador catalítico que reside en un soporte para obtener la mezcla de composición de recubrimiento en polvo; o bien

- mezclar en fusión los componentes A y B de la composición reticulable con la composición activadora catalizadora (C) y, opcionalmente, el retardador T para obtener un extruido activador;

- solidificar y granular el activador extruido para obtener una composición de activador en polvo;

- mezclar en seco la composición de polvo activador con un precursor de catalizador que reside en un soporte para obtener la mezcla de composición de recubrimiento en polvo.

De acuerdo con esta invención, para el mezclado en fusión (también llamado extrusión) pueden usarse procesos estándar que se usan normalmente para fabricar resinas en polvo. De este modo, es típico que después de que el extruido se forme en una extrusora, bien conocida por un experto en la materia, el extruido se solidifique inmediatamente extendiendo a la fuerza el extruido sobre una banda de enfriamiento. El extruido solidificado puede adoptar la forma de una lámina solidificada a medida que se desplaza a lo largo de la banda de enfriamiento. Al final de la banda, la lámina se granula y

se rompe en trozos pequeños, preferiblemente mediante un rompeclavijas, hasta obtener una composición en polvo. En este punto, no se aplica ningún control de forma significativo a los gránulos, aunque se prefiere un tamaño máximo estadístico.

5 A continuación, el granulado puede transferirse a un micronizador clasificador, donde se sigue moliendo. A continuación, las composiciones en polvo se mezclan para formar la mezcla de composición de recubrimiento en polvo. También es posible que las láminas solidificadas derivadas del extruido

10 precursor y del extruido activador o del extruido donante y acceptor se granulen, se micronicen eventualmente y se mezclen. Dado que el precursor de catalizador P1 y el activador de catalizador D1 en una modalidad o el componente donante A y el componente acceptor B en otra modalidad no se extruyen juntos,

15 se separan macrofísicamente en la mezcla de la composición de recubrimiento en polvo.

Cuando la mezcla de composición de recubrimiento en polvo que tiene reactantes separados macrofísicamente (es decir, precursor P1 y activador C1 o componente donante A y

20 componente acceptor B) se aplica como recubrimiento en polvo, se formará una capa de polvo sobre el sustrato que todavía tendrá, al inicio de la fusión, una separación macrofísica de los reactantes complementarios. El progreso de la reacción de curado dependerá de que estos reactantes complementarios se

25 difundan juntos desde esta situación de partida, y la longitud

y el tiempo de difusión necesarios para este proceso dependerán de los detalles de tamaño de la mezcla de polvo original, así como de los coeficientes de difusión. Las dimensiones del contraste composicional de tal situación de partida dependen
5 de los tamaños de las partículas de los componentes individuales de la mezcla de partículas y de su relación de volumen, cuando se considera que forman una pila aleatoria en el momento de la aplicación. La longitud de difusión, y el tiempo de difusión necesario para un buen rendimiento general
10 de reticulación, serán menores cuando las partículas usadas para la mezcla sean más pequeñas; unas partículas demasiado grandes pueden dar lugar a distancias demasiado grandes que superar durante la etapa de curado. Por lo tanto, las composiciones en polvo usadas para la mezcla tienen
15 preferiblemente un tamaño de partícula (definido como D_v^{50}) de 200 μm como máximo, más preferiblemente de 150 μm como máximo, más preferiblemente no más de 100 μm y más preferiblemente menos de 50 μm .

D_v^{50} es el tamaño de partícula en micras en el que el
20 50% de la muestra es más pequeña y el 50% es más grande. Este valor también se conoce como Diámetro Medio de la Masa (MMD, por sus siglas en inglés) o mediana de la distribución del volumen.

La relación de masas de las diferentes composiciones
25 de polvo en la mezcla de composición de recubrimiento en polvo

también puede desempeñar un papel. En caso de que la proporción sea fuertemente asimétrica, la longitud de difusión efectiva será mayor, ya que el componente mayoritario tendrá menos probabilidades de estar en contacto directo con una partícula complementaria en la pila de partículas original. Por lo tanto, se prefiere que la relación de masas (% en peso/% en peso) de la composición de polvo precursor y la composición de polvo activador o la composición de polvo donante y la composición de polvo aceptor usadas para la mezcla en seco esté entre 20 y 0.05, más preferiblemente entre 10 y 0.1, aún más preferiblemente entre 5 y 0.2, o entre 2 y 0.5. En general, puede tolerarse una mayor asimetría si se trata de partículas más pequeñas.

En caso de que uno de los componentes usados para la mezcla en seco sea un precursor de catalizador o un activador que reside en un soporte, entonces el componente está presente preferentemente en una cantidad de entre 1 y 30% en peso, preferentemente entre 3 y 20% en peso, más preferentemente entre 4 y 15% en peso en vista de la mezcla total de la composición en polvo.

La mezcla de composición de recubrimiento en polvo puede contener además aditivos tales como aditivos seleccionados del grupo de los pigmentos, colorantes, dispersantes, coadyuvantes de desgasificación, aditivos de nivelación, aditivos mateantes, aditivos retardadores de

llama, aditivos para mejorar las propiedades de formación de película, para el aspecto óptico del recubrimiento, para mejorar las propiedades mecánicas, la adherencia o para propiedades de estabilidad como el color y la estabilidad a los rayos UV. Estos aditivos pueden mezclarse por fusión con uno o varios de los componentes de la mezcla de la composición de recubrimiento en polvo.

El sistema catalizador separado

En una modalidad preferida, el sistema catalizador es un sistema catalizador separado que comprende la composición de precursor de catalizador (P) que comprende un precursor de catalizador P1 que es una base débil con un pKa de su forma protonada de más de 2, preferiblemente más de 3, más preferiblemente más de 4 e incluso más preferiblemente al menos 5 puntos inferior al de los grupos donadores de C-H activados en el metileno o la metino activados del componente donador reticulable A; y la composición activadora de catalizador (C) que comprende un activador de catalizador C1 que a temperatura de curado puede reaccionar con P1, produciendo una base fuerte (C1P1) capaz de iniciar la reacción de adición de Michael entre A y B. La composición precursora de catalizador (P) y la composición activadora de catalizador (C) están separadas macrofísicamente.

Más preferentemente, la composición precursora de catalizador (P) comprende además la composición donante

reticulable A y/o la composición aceptora reticulable (B) y la composición activadora de catalizador (C) comprende además la composición donante reticulable A y/o la composición aceptora reticulable (B). Preferentemente, la composición donante (A) y la composición aceptora (B) están presentes en el sistema catalizador separado de manera que se mezclan en fusión junto con el precursor de catalizador P1 o el activador de catalizador C1. Sorprendentemente, se descubrió que cuando el precursor de catalizador P1 o el activador de catalizador C1 se extruyen con la composición donante reticulable A y/o la composición aceptora reticulable (B), la composición proporciona un recubrimiento en polvo con un menor brillo y una mejor resistencia a MEK en comparación con el recubrimiento en polvo realizado a partir de mezclas de composición en polvo en las que el precursor de catalizador P1 o el activador de catalizador C1 se añaden como un compuesto separado a una mezcla de composición donante (A), composición aceptora (B) y el componente complementario del sistema catalizador (precursor de catalizador P1 o activador de catalizador C1).

En una modalidad, el sistema catalizador comprende la composición activadora de catalizador (C) que comprende el activador C1 que se selecciona preferentemente del grupo de componentes funcionales epóxido, carbodiimida, oxetano, oxazolina o aziridina, preferentemente un epóxido o carbodiimida, y comprenden la composición de precursor de

catalizador (P) que comprende el precursor de catalizador P1 que es preferentemente un anión nucleófilo de base débil elegido del grupo de los aniones carboxilato, fosfonato, sulfonato, halogenuro o fenolato o un nucleófilo no iónico, preferentemente una amina terciaria o fosfina; más preferentemente un anión nucleófilo de base débil elegido del grupo de los aniones carboxilato, halogenuro o fenolato o 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano (DABCO) o un N-alquilimidazol, más preferentemente un carboxilato.

En otra modalidad, el sistema de catalizador separado comprende una composición de precursor de catalizador P en la que el precursor de catalizador P1 es un donante de adición Michael y una composición de activador de catalizador C en la que el activador C1 es un aceptor Michael que comprende un grupo insaturado activado C=C reactivo con P1. En tal modalidad, en caso de que C1 sea un acrilato, P1 tiene un pKa del ácido conjugado por debajo de 8, preferiblemente por debajo de 7 y más preferiblemente por debajo de 6, en el que pKa se define como el valor en un medio acuoso, y en caso de que C1 sea un metacrilato, fumarato, itaconato o maleato, P1 tiene un pKa del ácido conjugado por debajo de 10.5, preferiblemente por debajo de 9, más preferiblemente por debajo de 8. El pKa del ácido conjugado se define como el valor en un medio acuoso. El aceptor de Michael activador C1 puede ser del mismo tipo que el definido como componente B, o de una naturaleza

diferente (más reactiva).

Dentro de esta modalidad, la composición de precursor de catalizador (P) comprende un precursor de catalizador P1 que es una base débil seleccionada preferentemente del grupo de fosfinas, N-alquilimidazoles y fluoruros o es un anión nucleófilo de base débil X^- de un compuesto ácido que contiene un grupo X-H en el que X^- es N, P, O, S °C, en el que el anión X^- es un donante de Adición Michael reactivo con el activador C1.

10 Un activador de catalizador C1 más preferido contiene un grupo epóxido. Las opciones adecuadas para el epóxido como activador C1 preferido son los epóxidos cicloalifáticos, los aceites epoxidados y los epóxidos de tipo glicidílico. Los componentes C1 adecuados se describen, por ejemplo, en
15 US4749728 Col 3 Línea 21 a 56 e incluyen óxidos de alquileo de C10-18 y oligómeros y/o polímeros que tienen funcionalidad de epóxido incluyendo funcionalidad de epóxido múltiple. Entre los monoepóxidos especialmente adecuados se incluyen el éter glicidílico de terc-butilo, el éter glicidílico de fenilo, el
20 acetato de glicidilo, los ésteres glicidílicos de ésteres versáticos, el metacrilato de glicidilo (GMA, por sus siglas en inglés) y el benzoato de glicidilo. Entre los epóxidos multifuncionales útiles se incluyen el éter diglicidílico de bisfenol A, así como homólogos superiores de tales resinas
25 epoxídicas de BPA, éteres glicidílicos de BPA hidrogenado,

tales como Eponex 1510 (Hexion), ST-4000D (Kukdo), oxirano alifático, tal como aceite de soja epoxidado, diglicidil adipato, 1,4-diglicidil butil éter, éteres glicidílicos de resinas Novolac, ésteres glicidílicos de diácidos, tales como

5 Araldite PT910 y PT912 (Huntsman), TGIC y otras resinas epoxídicas comerciales. El éter diglicidílico de bisfenol A, así como sus homólogos sólidos de mayor peso molecular, son epóxidos preferidos. También son útiles los (co)polímeros acrílicos con funcionalidad de epóxido derivados del

10 metacrilato de glicidilo. En una modalidad preferida, los componentes epoxídicos son componentes oligoméricos o poliméricos con un Mn de al menos 400 (750, 1000, 1500). Otros compuestos epóxidos incluyen óxido de 2-metil-1,2-hexeno, óxido de 2-fenil-1,2-propeno (óxido de alfa-metil-estireno),

15 óxido de 2-fenoxi-metil-1,2-propeno, aceites insaturados epoxidados o ésteres grasos, y óxido de 1-fenil-propeno. Los epóxidos útiles y preferidos son ésteres glicidílicos de un ácido carboxílico, que pueden estar en un polímero funcional de ácido carboxílico o preferiblemente en un ácido carboxílico

20 hidrófobo muy ramificado como Cardura E10P (éster glicidílico de Versatic™ Acid 10). Los más preferidos son los componentes epoxídicos reticulantes en polvo típicos: isocianurato de triglicidilo (TGIC), Araldite PT910 y PT912, y éteres de glicidilo fenólicos que son sólidos por naturaleza a

25 temperatura ambiente, o (co)polímeros acrílicos de metacrilato

de glicidilo.

Ejemplos adecuados de precursores de catalizador P1 son aniones nucleófilos de base débil elegidos del grupo de los aniones carboxilato, fosfonato, sulfonato, halogenuro o fenolato o sales de los mismos o un nucleófilo no iónico, 5 preferentemente una amina terciaria o fosfina. Más preferentemente, la base débil P1 es un anión nucleófilo de base débil elegido entre el grupo carboxilato, halogenuro o sal de fenolato, más preferentemente sales de carboxilato, o 10 es 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), o N-alquilimidazol. El precursor de catalizador P1 puede reaccionar con el activador de catalizador C1, que es preferentemente un epóxido, para producir un aducto aniónico fuertemente básico que puede iniciar la reacción de los componentes reticulables A y B.

15 Otro ejemplo adecuado de precursor de catalizador P1 es un anión nucleófilo de base débil seleccionado del grupo de aniones de base débil X^- de un compuesto ácido que contiene un grupo X-H en el que X es N, P, O, S °C, en el que el anión X^- es un donante de adición Michael que reacciona con un aceptor 20 Michael activador C1 y el anión X^- se caracteriza por un pKa del correspondiente ácido conjugado X-H inferior a 8 preferentemente inferior a 7 y más preferentemente inferior a 6, donde pKa se define como el valor en un medio acuoso, y en caso de que C1 sea un metacrilato, fumarato, itaconato o 25 maleato, P1 tiene un pKa del ácido conjugado inferior a 10.5,

preferentemente inferior a 9, más preferentemente inferior a 8.

El precursor de catalizador que es una base débil P1 reacciona preferentemente con el activador de catalizador C1 a 5 temperaturas inferiores a 150°C, preferentemente 140, 130, 120 y preferentemente al menos 70, preferentemente al menos 80 o 90°C en la escala temporal del proceso de curado. La velocidad de reacción de la base débil P1 con el activador C1 a la temperatura de curado es suficientemente baja para proporcionar 10 un tiempo abierto útil, y suficientemente alta para permitir un curado suficiente en la ventana de tiempo prevista.

Cuando el precursor catalizador P1 es un anión, se añade preferentemente como una sal que comprende un catión que no es ácido. No ácido significa que no tiene un hidrógeno que 15 compita por la base con el componente donante reticulable A y que, por tanto, no inhibe la reacción de reticulación a la temperatura de curado prevista. Preferiblemente, el catión es sustancialmente no reactivo frente a cualquier componente de la composición reticulable. Los cationes pueden ser, por 20 ejemplo, metales alcalinos, amonio cuaternario o fosfonio, pero también "superbases" protonadas que no sean reactivas con ninguno de los componentes A, B o C de la composición reticulable. Las superbases adecuadas son conocidas en la técnica.

25 Preferentemente, la sal comprende un metal alcalino

o alcalinotérreo, en particular un catión de litio, sodio o potasio o, más preferentemente, un catión de amonio cuaternario o de fosfonio de acuerdo con la fórmula $Y(R')_4$, en la que Y representa N o P, y en la que cada R' puede ser un grupo alquilo, arilo o aralquilo igual o diferente posiblemente unido a un polímero o en la que el catión es una amina básica muy fuerte protonada, cuya amina básica muy fuerte se selecciona preferentemente del grupo de las amidinas; preferentemente 1,8-diazabicyclo (5.4.0)undec-7-eno (DBU), o guanidinas; preferentemente 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG). R' puede sustituirse con sustituyentes que no interfieran o que no interfieran sustancialmente con la química de reticulación de RMA, como es sabido por el experto. Más preferentemente R' es un alquilo que tiene de 1 a 12, más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Opcionalmente, en algunas modalidades preferidas, el sistema catalizador separado comprende además un retardador T, que es un ácido que tiene un pKa de 2, preferentemente 3, más preferentemente 4 y más preferentemente 5 puntos inferior al del C-H activado en el componente donante reticulable A, y que al desprotonarse produce una base débil que puede actuar como precursor P1, y puede reaccionar con el activador C1, para producir una base fuerte que puede catalizar la reacción de adición de Michael entre A y B. El retardador T es preferentemente un precursor P1 protonado. El retardador T

puede formar parte de la composición del precursor del catalizador o de la composición del activador del catalizador. También puede formar parte tanto de la composición precursora de catalizador como de la composición activadora de catalizador. Preferentemente, el retardador T y el precursor protonado P1 tienen un punto de ebullición de al menos 120°C, preferentemente 130°C, 150, 175, 200 o incluso 250°C. Preferentemente, el retardador T es un ácido carboxílico. El uso de un retardador T puede tener efectos beneficiosos al posponer la reacción de reticulación para permitir una mayor interdifusión de los componentes durante el curado, antes de que las limitaciones de movilidad sean significativas.

En una modalidad específica, el catalizador activador C1 es un grupo aceptor de acrilato y los componentes P1 y T son componentes $X^- / X-H$, preferiblemente compuestos de carboxilato/ácido carboxílico, que tienen (en forma ácida) pKa inferior a 8, más preferiblemente inferior a 7, 6 o incluso 5,5. Ejemplos de componentes X-H útiles para composiciones de pintura en polvo que contienen aceptor de acrilato incluyen 1,3-diones cíclicos como 1,3-ciclohexanodiona (pKa 5.26) y dimedona (5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona, pKa 5.15), trifluoroacetoacetato de etilo (7.6), ácido de Meldrum (4.97). Preferentemente, se usan componentes X-H que tienen un punto de ebullición de al menos 175°C, más preferentemente de al menos 200°C.

En otra modalidad, el catalizador activador C1 es un grupo aceptor metacrilato, fumarato, maleato o itaconato, preferentemente grupos metacrilato, itaconato o fumarato, y los componentes P1 y T son componentes X⁻/ X-H que tienen pKa
5 ácido inferior a 10.5, más preferentemente inferior a 9.5, 8 o incluso inferior a 7.

Los valores de pKa a los que se hace referencia en esta solicitud de patente son valores de pKa acuosos en condiciones ambientales (21°C). Pueden encontrarse fácilmente
10 en la bibliografía y, si es necesario, determinarse en solución acuosa mediante procedimientos conocidos por los expertos en la materia.

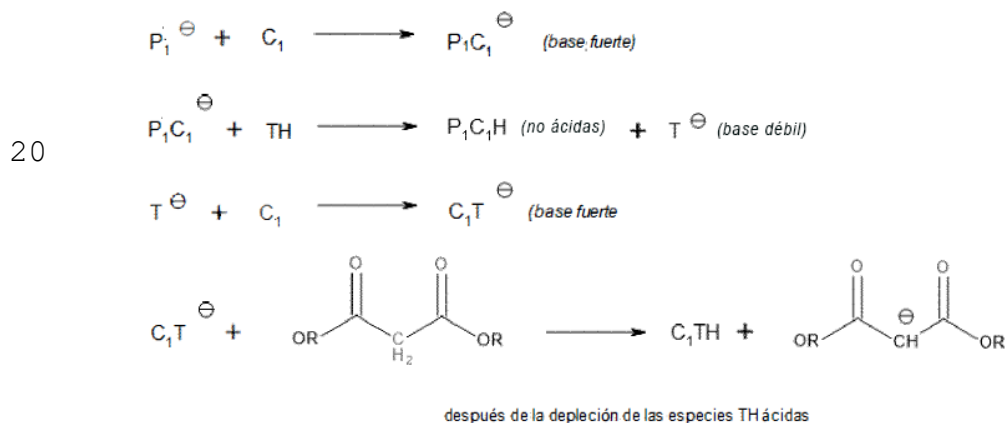
Para poder proporcionar un retardo útil de la reacción de reticulación en condiciones de curado, la reacción
15 del retardador T y su versión desprotonada P1 con el activador C1 debe tener lugar con una velocidad adecuada.

Un sistema catalizador separado preferido comprende como activador del catalizador C1 un epóxido, como precursor del catalizador P1 un grupo aniónico nucleófilo de base débil
20 que reacciona con el grupo epóxido de C1 para formar un aducto fuertemente básico^oC1, y más preferentemente también un retardador T. En un sistema catalizador separado adecuado, P1 es una sal de carboxilato y C1 es epóxido, carbodiimida, oxetano u oxazolina, más preferentemente un epóxido o
25 carbodiimida, y T es un ácido carboxílico. Alternativamente,

P1 es DABCO, C1 es un epóxido y T es un ácido carboxílico.

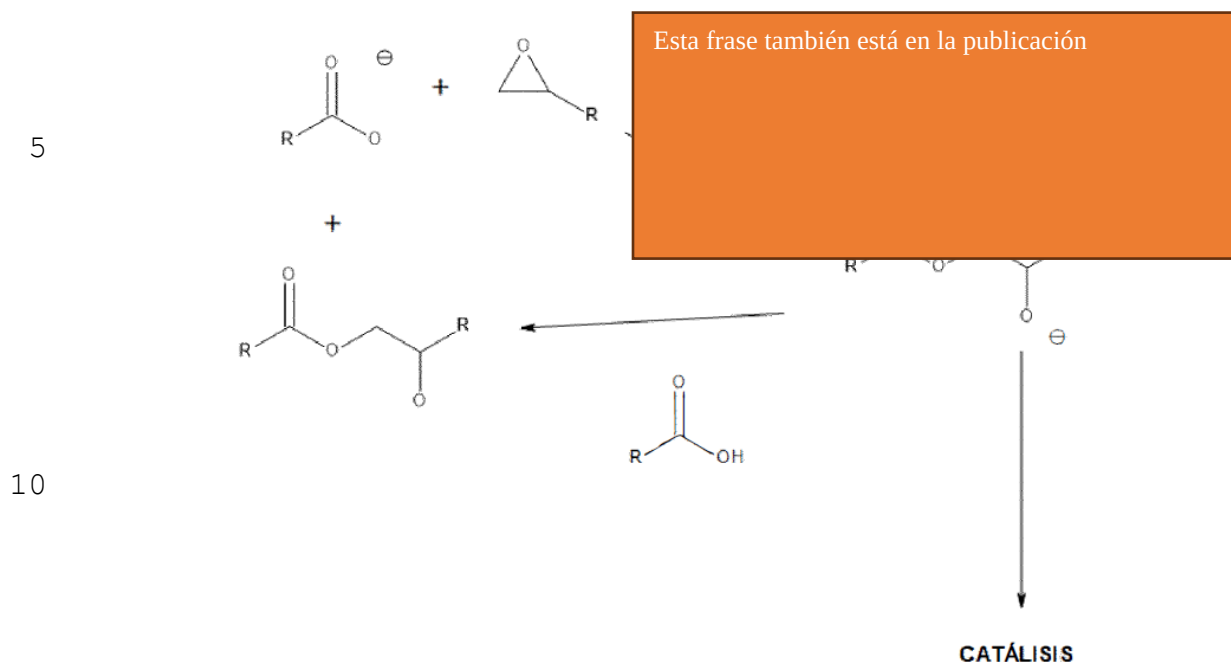
Sin querer ceñirse a una teoría, se cree que el anión nucleófilo P1 reacciona con el epóxido activador C1 para dar una base fuerte, pero que esta base fuerte es protonada inmediatamente por el retardador T para crear una sal (similar en función a P1) que no catalizará directamente con fuerza la reacción de reticulación. El esquema de reacción tiene lugar hasta el agotamiento sustancialmente completo del retardador T, que proporciona el tiempo abierto porque no hay ninguna cantidad significativa de base fuerte presente durante ese tiempo para catalizar significativamente la reacción de los componentes reticulables A y B. Cuando se agota el retardador T, se formará una base fuerte que sobrevivirá para catalizar eficazmente la reacción rápida de reticulación RMA.

Las características y ventajas de la invención se apreciarán con referencia al siguiente esquema de reacción ejemplar.



Específicamente para el caso de carboxilatos,

epóxidos y ácidos carboxílicos como especies P1, C1 y T, esto se puede elaborar como: ****reemplazar la imagen****



En algunos casos, el mecanismo detallado de la reacción del activador C1 con el precursor P1 puede no conocerse, o ser objeto de debate, y puede sugerirse un mecanismo de reacción que implique la forma protonada de P1 realmente implicada en la reacción. El efecto neto de tal secuencia de reacción podría ser similar a la secuencia descrita basada en su progreso a través de la forma desprotonada de P1. Los sistemas en los que se podría argumentar que la reacción procede a lo largo de la vía del P1 protonado, se incluyen en esta invención. En este caso, tras el agotamiento del retardador T, C1 reaccionaría con un P1 protonado creado a partir del equilibrio ácido-base con la

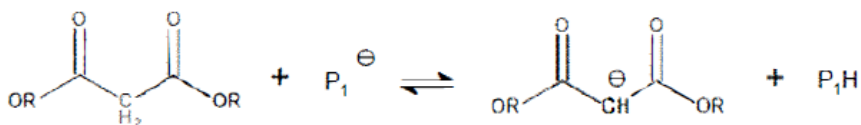
15

20

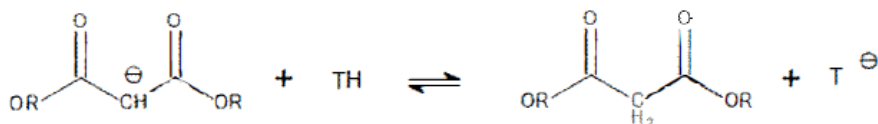
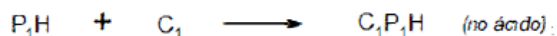
25

especie donante de Michael A, y su reacción activaría la reticulación debido a que este equilibrio ácido-base sería atraído hacia el lado donante de Michael desprotonado.

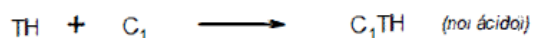
El esquema de reacción, si el activador reaccionara a través de la forma protonada de P1H se ilustraría con el siguiente esquema de reacción:



10



15



En una modalidad, el retardador T es un grupo aniónico protonado P1, preferentemente ácido carboxílico T y carboxilato P1, que por ejemplo puede formarse neutralizando parcialmente un componente funcional ácido, preferentemente un polímero que comprende grupos ácidos como retardador T para convertir parcialmente a grupos aniónicos en P1, en el que la neutralización parcial se realiza preferentemente mediante un catión hidróxido o (bi)carbonato, preferentemente cationes de tetraalquilamonio o tetraalquilfosfonio. En otra modalidad, un

componente ligado a polímero P1 puede hacerse por hidrólisis de un grupo éster en un poliéster con los hidróxidos mencionados.

Se prefiere que el punto de ebullición del componente T y del ácido conjugado de P1 estén por encima de la temperatura de curado prevista de la mezcla de la composición de recubrimiento en polvo para evitar una evaporación menos controlada de estos componentes del sistema catalizador durante las condiciones de curado. El ácido fórmico y el ácido acético son retardadores T menos preferidos, ya que pueden evaporarse durante el curado. Preferentemente, el retardador T y el ácido conjugado de P1 tienen un punto de ebullición superior a 120°C.

Aunque menos preferido, es posible que al menos uno de los componentes P1, C1 o T del sistema catalizador separado sea un grupo sobre uno de los componentes reticulables A o B o ambos. En ese caso, debe garantizarse que P1 y C1 estén separados macrofísicamente en la mezcla de composición de recubrimiento en polvo. Es posible que uno o más pero no todos los grupos de P1, C1 y T estén en los componentes reticulables de RMA A o B o ambos. En una modalidad conveniente tanto P1 como T están en el componente reticulable RMA A y/o B y P1 se forma preferentemente neutralizando parcialmente un polímero funcional ácido que comprende grupos ácidos de T con una base que comprende un catión como se ha descrito anteriormente para convertir parcialmente grupos ácidos en T en grupos aniónicos

en P1. Otra modalidad tendría el componente P1 formado por hidrólisis de un poliéster, por ejemplo de un poliéster del componente A, y estar presente como especie polimérica.

La mezcla de la composición de recubrimiento en polvo
5 comprende preferentemente en caso de sistema catalizador separado

a. un activador C1 en una cantidad comprendida entre 1 y 600 $\mu\text{eq/gr}$, preferentemente entre 10 y 400, más preferentemente entre 20 y 200 $\mu\text{eq/gr}$, donde $\mu\text{eq/gr}$ es μeq
10 relativo al peso total de los componentes aglutinantes A y B y del sistema catalizador separado,

b. un precursor que es una base débil P1 en una cantidad comprendida entre 1 y 300 $\mu\text{eq/gr}$, preferentemente entre 10 y 200, más preferentemente entre 20 y 100 $\mu\text{eq/gr}$ en
15 relación con el peso total de los componentes aglutinantes A y B y del sistema catalizador separado,

c. opcionalmente, un retardador T en una cantidad comprendida entre 1 y 500, preferentemente entre 10 y 400, más preferentemente entre 20 y 300 $\mu\text{eq/gr}$ y más preferentemente
20 entre 30 y 200 $\mu\text{eq/gr}$,

d. donde preferentemente la cantidad equivalente de C1

i. es superior a la cantidad equivalente de T, preferentemente en una cantidad comprendida entre 1 y 300
25 $\mu\text{eq/gr}$, preferentemente entre 10 y 200, más preferentemente

entre 20 y 100 $\mu\text{eq/gr}$ y

ii. es preferentemente superior a la cantidad equivalente de P1 y

5 iii. es preferentemente superior a la suma de la cantidad equivalente de P1 y T.

Sin embargo, en caso de que el activador C1 sea un aceptor de Michael que comprenda un grupo insaturado activado C=C reactivo con P1, no hay límite superior relevante en la concentración, ya que en este caso C1 puede ser también el
10 componente B.

También es posible que el sistema de catalizador separado funcione con una cantidad de C1 inferior a la de P1. Sin embargo, esto es menos preferible, ya que dejará P1 sin reaccionar. En caso de que la cantidad de C1, en particular el
15 epóxido, sea superior a la cantidad de P1, los inconvenientes son limitados, ya que puede reaccionar con P1 y T u otros restos nucleófilos, pero seguir manteniendo la basicidad después de la reacción o puede dejarse en la red, sin demasiados problemas. No obstante, el exceso de C1 puede ser desventajoso
20 en vista del coste del C1 distinto del epoxi.

Además, se prefiere que en la mezcla de composición de recubrimiento en polvo

a. el precursor P1 representa entre 10 y 100% de eq. de la suma de P1 y T,

25 b. preferentemente la cantidad de retardador T es

20 - 400% de eq., preferentemente 30 - 300% de eq. de la cantidad de P1,

c. donde preferentemente la relación entre el equivalente de C1 y la suma de los equivalentes de P1 y T es
5 al menos 0.5, preferentemente al menos 0.8, más preferentemente al menos 1 y preferentemente como máximo 3, más preferentemente como máximo 2,

d. la relación entre el equivalente de C1 y T es preferiblemente al menos 1, preferiblemente al menos 1.5, más
10 preferiblemente al menos 2.

En una modalidad, la composición reticulable RMA comprende un polímero y para usarse como componente catalizador de base latente en composiciones de recubrimiento reticulables RMA, tal polímero comprende un precursor catalizador grupos P1
15 y opcionalmente grupos ácidos T, en donde los grupos P1 se forman preferentemente neutralizando parcial o totalmente los grupos ácidos T en el polímero, donde P1 y T son preferiblemente grupos carboxilato y ácido carboxílico, donde el polímero se elige preferiblemente del grupo de polímeros acrílicos,
20 poliéster, poliéster-amida y poliéster-uretano, donde el polímero comprende opcionalmente grupos donadores de C-H, grupos aceptores de C=C o ambos, donde el polímero tiene preferiblemente

a) un índice de acidez en forma no neutralizada de
25 al menos 3, más preferentemente 5, 7, 10, 15 o incluso 20 mg

KOH/g, y preferentemente inferior a 100, 80, 70, 60 mg KOH/g,

b) un catión de amonio cuaternario o de fosfonio, preferentemente un catión de tetrabutyl- o etilamonio

c) un Mn al menos 500, preferiblemente al menos
5 1000 o incluso 2000, y Mw no más de 20,000, preferiblemente no
más de 10,000 o 6000,

d) en caso de que estén presentes grupos donadores
de C-H y/o aceptores de C=C; un peso equivalente reactivo
donador de C-H o aceptor de C=C de al menos 150, preferentemente
10 al menos 250, 350 o incluso 450 g/mol y no más de 2000,
preferentemente no más de 1500, 1200 o 1000 g/mol.

**Mezcla de composición de recubrimiento en polvo
basada en componentes reticulables separados**

En una modalidad de la invención, los componentes
15 reticulables A y B están separados macrofísicamente. En ese
caso, el sistema catalizador es un sistema catalizador latente
LCS que comprende el precursor catalizador P1 y el activador
catalizador C1 o un sistema catalizador no latente que
comprende una base fuerte (es decir, ya capaz de activar la
20 reacción de reticulación RMA). La reacción de RMA sólo tendrá
lugar a la temperatura de curado cuando los componentes A y B
sean químicamente accesibles entre sí y el sistema catalizador
catalice la reacción de RMA.

El sistema catalizador latente comprende los
25 componentes C1, P1 y, opcionalmente, T, tal como se ha descrito

anteriormente.

Un sistema catalizador no latente comprende una base fuerte con una basicidad suficientemente alta para poder desprotonar los grupos donadores Michael para iniciar la reticulación RMA con donador y aceptor presentes. Las bases fuertes pueden estar compuestas de muchos catalizadores activos descritos en la bibliografía, normalmente las bases fuertes son sales de aniones básicos (por ejemplo, hidróxido, carbonatos) y cationes no ácidos (metales alcalinos o alcalinos térreos, iones de amonio cuaternario o fosfonio), aminas fuertemente básicas tales como amidinas y guanidinas, por ejemplo, DBU, DBN, TBD o TMG, y otras bases fuertes conocidas por los expertos en la materia.

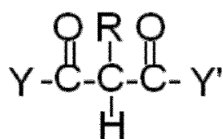
Componentes reticulables A y B

La mezcla de composición de recubrimiento en polvo comprende además la composición reticulable que comprende

- a) el componente donante reticulable A que tenga al menos 2 grupos donantes C-H ácidos en metileno o metino activados, y
- b) el componente aceptor reticulable B que tiene al menos 2 grupos aceptores insaturados C=C activados, que reaccionan con el componente A por Adición Real Michael (RMA) para formar una red reticulada,

Preferentemente, el componente reticulable A comprende al menos 2 grupos donadores de C-H ácidos en metileno

o metino activados en una estructura $Z1(-C(-H)(-R)-)Z2$ en la que R es hidrógeno, un hidrocarburo, un oligómero o un polímero, y en la que Z1 y Z2 son los mismos o diferentes grupos que retiran electrones, elegidos preferentemente entre
 5 grupos ceto, éster o ciano o arilo, y comprende preferentemente un derivado de C-H activado que tiene una estructura de acuerdo con la fórmula 1:



10

Fórmula 1

en donde R es hidrógeno o un alquilo o arilo opcionalmente sustituido e Y e Y' son grupos sustituyentes idénticos o diferentes, preferentemente alquilo, aralquilo o
 15 arilo, o alcoxi o en donde en la fórmula 1 el $-C(=O)-Y$ y/o $-C(=O)-Y'$ se sustituye por CN o arilo, no más de un arilo o en donde Y o Y' pueden ser NRR' (R y R' son H o alquilo opcionalmente sustituido) pero preferentemente no ambos, donde R, Y o Y' proporcionan opcionalmente conexión a un oligómero o
 20 polímero, siendo tal componente A preferentemente grupos malonato, acetoacetato, malonamida, acetoacetamida o cianoacetato, proporcionando preferentemente al menos el 50, preferentemente el 60, 70 o incluso el 80% del total de grupos ácidos C-H en el componente reticulable A.

25

El componente B comprende al menos 2 grupos aceptores

RMA insaturados activados que preferentemente proceden de grupos funcionales acrililoilo, metacrililoilo, itaconatos, maleato o fumarato,

Preferiblemente, al menos uno de los componentes A o B, o ambos, es un polímero.

Preferentemente, la composición reticulable comprende una cantidad total de grupos donadores C-H y grupos aceptores C=C por gramo de sólidos aglutinantes de 0.05 a 6 meq/gr de sólidos aglutinantes y preferentemente la relación de grupos aceptores C=C a grupos donadores C-H es superior a 0.1 e inferior a 10.

Las composiciones de recubrimiento reticulables por adición real de Michael (RMA) que comprenden los componentes reticulables A y B se describen generalmente para usarse en sistemas a base de solvente en EP2556108, EP0808860 o EP1593727 cuya descripción específica para los componentes reticulables A y B se consideran adjuntas.

Los componentes A y B comprenden, respectivamente, los restos donante y aceptor reactivos de RMA que, al curarse, reaccionan para formar la red reticulada del recubrimiento. Los componentes A y B pueden estar presentes en moléculas separadas, pero también pueden estar presentes en una molécula, denominada componente híbrido A/B, o combinaciones de las mismas. En caso de que los componentes reticulables A y B estén separados macrofísicamente, no pueden ser componentes híbridos

A/B.

Preferiblemente, los componentes A y B son moléculas separadas y cada una independientemente en forma de polímeros, oligómeros, dímeros o monómeros. Para aplicaciones de recubrimiento, se prefiere que al menos uno de los componentes A o B sean preferentemente oligómeros o polímeros. Se observa que un grupo metileno activado $^{\circ}\text{CH}_2$ comprende 2 grupos ácidos C-H. Aunque, después de la reacción del primer grupo ácido C-H, la reacción del segundo grupo ácido C-H es más difícil, por ejemplo, para la reacción con metacrilatos, en comparación con los acrilatos, la funcionalidad de tal grupo metileno activado se cuenta como 2. Los componentes reactivos A y B también pueden combinarse en una molécula híbrida A/B. En esta modalidad de la mezcla de composición de recubrimiento en polvo, tanto los grupos reactivos C-H como C=C están presentes en una molécula A-B.

Preferentemente, el componente A es un polímero, preferentemente un poliéster, poliuretano, acrílico, epoxi o policarbonato, que tiene como grupo funcional un componente A y opcionalmente uno o más componentes B, o componentes del sistema catalítico. También son posibles mezclas o híbridos de estos tipos de polímeros. Adecuadamente el componente A es un polímero elegido del grupo de los polímeros acrílicos, de poliéster, de amida de poliéster o de poliéster-uretano.

Los malonatos o acetoacetatos son tipos de donantes

preferidos en el componente A. En vista de la alta reactividad y durabilidad en una modalidad más preferida de la composición reticulable, el componente A es un compuesto que contiene C-H de malonato. Se prefiere que en la mezcla de la composición de recubrimiento en polvo la mayoría de los grupos C-H activados sean de malonato, es decir, más del 50%, preferiblemente más del 60%, más preferiblemente más del 70%, más preferiblemente más del 80% de todos los grupos C-H activados en la mezcla de la composición de recubrimiento en polvo sean de malonato.

Se prefieren componentes oligoméricos y/o poliméricos que contengan grupos malonato, tales como, por ejemplo, poliésteres, poliuretanos, poliacrilatos, resinas epoxídicas, poliamidas y resinas polivinílicas o híbridos de las mismas que contengan grupos de tipo malonato en la cadena principal, colgante o en ambas.

La cantidad total de grupos donadores C-H y grupos aceptores C=C por gramo de sólidos aglutinantes, independientemente de cómo estén distribuidos entre los diversos componentes reticulables, está preferentemente entre 0.05 y 6 meq/gr, más típicamente entre 0.10 y 4 meq/gr, aún más preferentemente entre 0.25 y 3 meq/gr de sólidos aglutinantes, más preferentemente entre 0.5 y 2 meq/gr. Preferiblemente, la estequiometría entre los componentes A y B se elige tal que la relación entre grupos C=C reactivos y grupos C-H reactivos es superior a 0.1, preferiblemente

superior a 0.2, más preferiblemente superior a 0.3, más preferiblemente superior a 0.4, y, en el caso de grupos funcionales de acrilato B preferiblemente superior a 0.5 y más preferiblemente superior a 0.75, y la relación es
5 preferiblemente inferior a 10, preferiblemente 5, más preferiblemente inferior a 3, 2 o 1.5.

Los poliésteres que contienen grupo malonato pueden obtenerse preferentemente por transesterificación de un diéster metílico o etílico del ácido malónico, con alcoholes
10 multifuncionales que pueden ser de naturaleza polimérica u oligomérica, pero que también pueden incorporarse mediante una reacción de adición de Michael con otros componentes. Los componentes que contienen grupos malonato especialmente preferidos para usarse con la presente invención son los
15 ésteres, éteres, uretanos y ésteres epoxídicos oligoméricos o poliméricos que contienen grupos malonato e híbridos de los mismos, por ejemplo poliéster-uretanos, que contienen 1-50, más preferiblemente 2-10, grupos malonato por molécula. Los componentes poliméricos A también pueden fabricarse de maneras
20 conocidas, por ejemplo por polimerización radical de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden monómeros, por ejemplo (met)acrilato, funcionalizados con un resto que comprende grupos (donantes) ácidos C-H activados, preferentemente un grupo acetoacetato o malonato, en particular
25 2-(metacriloxi)acetoacetato o malonato de etilo. En la práctica

se prefieren poliésteres, poliamidas y poliuretanos (e híbridos de éstos). También se prefiere que tales componentes que contienen grupo malonato tengan un peso molecular medio en número (M_n) en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 10000, preferiblemente 500-5000, más preferiblemente 1000-4000; y un M_w inferior a 20000, preferiblemente inferior a 10000, más preferiblemente inferior a 6000 (expresado en equivalentes de poliestireno GPC).

Los componentes reticulables B adecuados pueden ser generalmente componentes etilénicamente insaturados en los que el doble enlace carbono-carbono está activado por un grupo que retira electrones, por ejemplo, un grupo carbonilo en la posición alfa. Ejemplos representativos de tales componentes se describen en los documentos US2759913 (columna 6, línea 35 hasta columna 7, línea 45), DE-PS-835809 (columna 3, líneas 16-41), US4871822 (columna 2, línea 14 hasta columna 4, línea 14), US4602061 (columna 3, línea 14-20 hasta columna 4, línea 14), US4408018 (columna 2, líneas 19-68) y US4217396 (columna 1, línea 60 hasta columna 2, línea 64).

Se prefieren los acrilatos, metacrilatos, itaconatos, fumaratos y maleatos. Los itaconatos, fumaratos y maleatos pueden incorporarse en la columna vertebral de un poliéster o poliéster-uretano. Pueden mencionarse como ejemplos preferidos resinas tales como poliésteres, policarbonatos, poliuretanos, poliamidas, acrílicos y resinas

epoxídicas (o híbridos de las mismas) poliéteres y/o resinas alquídicas que contienen grupos insaturados activados. Entre ellos se incluyen, por ejemplo, los (met)acrilatos de uretano obtenidos por reacción de un poliisocianato con un éster 5 (met)acrílico que contenga un grupo hidroxilo, por ejemplo un éster hidroxialquílico del ácido (met)acrílico o un componente preparado por esterificación de un componente polihidroxílico con menos de una cantidad estequiométrica de ácido (met)acrílico; poliéteres (met)acrilatos obtenidos por 10 esterificación de un poliéter que contiene un grupo hidroxilo con ácido (met)acrílico; (met)acrilatos polifuncionales obtenidos por reacción de un (met)acrilato de hidroxialquilo con un ácido policarboxílico y/o una poliamino resina; poli(met)acrilatos obtenidos por reacción de ácido 15 (met)acrílico con una resina epoxi, y maleatos de polialquilo obtenidos por reacción de un éster de maleato de monoalquilo con una resina epoxi y/o un oligómero o polímero hidroxifuncional. También se prefieren los poliésteres recubiertos con metacrilato de glicidilo. Es posible que el 20 componente aceptor contenga múltiples tipos de grupos funcionales aceptores.

Los componentes que contienen grupos insaturados activados B más preferidos son los componentes funcionales insaturados acrililoilo, metacrililoilo y fumarato. 25 Preferiblemente, el número medio de grupos funcionales $C=C$

activados por molécula es de 2-20, más preferiblemente de 2-10, más preferiblemente de 3-6. El peso equivalente (EQW: peso molecular medio por grupo funcional reactivo) es 100-5000, más preferiblemente 200-2000, y el peso molecular medio en número
5 es preferiblemente Mn 200-10000, más preferiblemente 300-5000, más preferiblemente 400-3500 g/ mol, aún más preferiblemente 1000-3000 g/ mol.

En vista del uso en sistemas de polvo, la Tg del componente B es preferiblemente superior a 25, 30, 35, más
10 preferiblemente al menos 40, 45, más preferiblemente al menos 50°C o incluso al menos 60°C, debido a la necesidad de estabilidad del polvo. La Tg se define como medida con DSC, punto medio, velocidad de calentamiento 10°C/min. Si uno de los componentes tiene una Tg sustancialmente superior a 50°C,
15 la Tg de los demás componentes de la formulación puede ser inferior, como comprenderán los expertos en la materia.

Un componente B adecuado es un (met)acrilato de uretano que se ha preparado haciendo reaccionar un compuesto funcional hidroxil- y (met)acrilato con isocianato para formar
20 enlaces de uretano, en los que los isocianatos son preferiblemente al menos en parte di- o tri-isocianatos, preferiblemente diisocianato de isoforona (IPDI). Los enlaces de uretano introducen rigidez por sí mismos, pero preferentemente se usan isocianatos de alta Tg, como los
25 isocianatos cicloalifáticos o aromáticos, preferentemente

cicloalifáticos. La cantidad de tales isocianatos usados se elige preferentemente de forma que la Tg de tal polímero funcional de (met)acrilato se eleve por encima de 40, preferentemente por encima de 45 o 50°C.

5 La mezcla de composición de recubrimiento en polvo se diseña preferentemente de tal manera, que después del curado, se puede determinar una densidad de reticulación (usando DMTA) de al menos 0.025 mmol/cc, más preferentemente al menos 0.05 mmol/cc, más preferentemente al menos 0.08
10 mmol/cc. y típicamente menos de 3, 2.1 o 0.7 mmol/cc.

La mezcla de composición de recubrimiento en polvo debe retener el polvo que fluye libremente en condiciones ambientales y, por lo tanto, preferiblemente tiene una Tg superior a 25°C, preferiblemente superior a 30°C, más
15 preferiblemente superior a 35, 40, 50°C como valor del punto medio determinado por DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Como se ha descrito anteriormente, el componente A preferido es un componente funcional de malonato. Sin embargo,
20 la incorporación de restos de malonato tiende a reducir la Tg y ha sido un reto proporcionar mezclas de composiciones de recubrimiento en polvo basadas en malonato como componente A dominante con una Tg suficientemente alta.

Para conseguir una Tg elevada, la mezcla de la
25 composición de recubrimiento en polvo comprende

preferentemente una composición reticulable cuyo componente donante reticulable A y/o el componente aceptor reticulable B, que puede estar en forma de un componente híbrido A/B, comprende enlaces amida, urea o uretano y/o por lo que la
5 composición reticulable comprende monómeros de Tg elevada, preferentemente monómeros cicloalifáticos o aromáticos o, en el caso de poliésteres, uno o más monómeros elegidos del grupo del 1,4-dimetilol ciclohexano (CHDM), triciclododecanodimetanol (TCD diol), isosorbida, pentaespiroglicol, bisfenol A
10 hidrogenado y tetrametil-ciclobutanodiol.

Además, para conseguir una Tg elevada, la mezcla de la composición de recubrimiento en polvo comprende el componente B o el componente híbrido A/B, que es un poliéster (met)acrilato, un poliéster uretano (met)acrilato, un epoxi
15 (met)acrilato o un uretano (met)acrilato, o es un poliéster que comprende unidades de fumarato, maleato o itaconato, preferentemente fumarato, o es un poliéster con un grupo insaturado activado funcional isocianato o epoxi.

Preferentemente, la mezcla de composición de
20 recubrimiento en polvo comprende una composición reticulable RMA, que tiene características adaptadas para usarse en una mezcla de composición de recubrimiento en polvo reticulable RMA. En particular, con el fin de conseguir buenas propiedades de flujo y nivelación, así como buenas resistencias químicas y
25 mecánicas, se ha observado que, preferentemente, en la mezcla

de composición de recubrimiento en polvo, al menos uno de los componentes reticulables A o B o híbrido A/B es un polímero, elegido preferentemente del grupo de los polímeros acrílicos, de poliéster, de amida de poliéster, de poliéster-uretano, cuyo
5 polímero

a) tiene un peso molecular medio en número M_n , determinado con GPC, de al menos 450 gr/mol, preferiblemente de al menos 1000, más preferiblemente de al menos 1500 y más preferiblemente de al menos 2000 gr/mol,

10 b) tiene un peso molecular medio en peso M_w , determinado mediante GPC, como máximo de 20000 gr/mol, preferiblemente como máximo de 15000, más preferiblemente como máximo de 10000 y más preferiblemente como máximo de 7500 gr/mol,

15 c) preferentemente tiene una polidispersidad M_w/M_n inferior a 4, más preferentemente inferior a 3, y evidentemente superior a 1

d) tiene un peso equivalente EQW en $C-H$ $^{\circ}C=C$ de al menos 150, 250, 350, 450 o 550 gr/mol y preferentemente como
20 máximo 2500, 2000, 1500, 1250 o 1000 gr/mol y una funcionalidad media numérica de grupos reactivos $C-H$ $^{\circ}C=C$ entre 1 - 25, más preferentemente 1.5 - 15 aún más preferentemente 2 - 15, más preferentemente 2.5 - 10 grupos $C-H$ por molécula,

e) preferentemente tiene una viscosidad de fusión
25 a una temperatura comprendida entre 100 y 140°C inferior a 60

Pas, más preferentemente inferior a 40, 30, 20, 10 o incluso 5 Pas

- f) comprende preferentemente enlaces amida, urea o uretano y/o comprende monómeros de alta Tg, preferentemente monómeros cicloalifáticos o aromáticos, en particular monómeros de poliéster elegidos del grupo de 1,4-dimetilol ciclohexano (CHDM), triciclododecanodimetanol (TCD diol), isosorbida, pentaespiroglicol o bisfenol A hidrogenado y tetrametil-ciclobutanodiol,
- g) tiene una Tg superior a 25°C, preferentemente superior a 35°C, más preferentemente superior a 40, 50 o incluso 60°C como valor del punto medio determinado por DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min o es un polímero cristalino con una temperatura de fusión comprendida entre 40°C y 150, preferentemente 130°C, preferentemente al menos 50 o incluso 70°C y preferentemente inferior a 150, 130 o incluso 120°C (determinada por DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min).

Las características del polímero Mn, Mw y Mw/Mn se eligen teniendo en cuenta, por un lado, la estabilidad del polvo deseada y, por otro, la baja viscosidad de fusión deseada, pero también las propiedades de recubrimiento previstas. Se prefiere un Mn alto para minimizar los efectos de reducción de Tg de los grupos terminales, por otro lado se prefieren Mw bajos porque la viscosidad de fusión está muy

relacionada con el Mw y se desea una viscosidad baja; por lo tanto se prefiere un Mw/Mn bajo.

Para conseguir una Tg elevada, el polímero reticulable RMA comprende preferentemente enlaces amida, urea
5 o uretano y/o comprende monómeros de Tg elevada, preferentemente monómeros cicloalifáticos o aromáticos, o en el caso de poliésteres comprende monómeros elegidos del grupo de 1,4-dimetilol ciclohexano (CHDM), TCD diol, isosorbida, pentaespiroglicol o bisfenol A hidrogenado y tetrametil-
10 ciclobutanodiol.

En caso de que el polímero reticulable RMA sea un polímero híbrido A/B, se prefiere además que el polímero comprenda también uno o más grupos componentes B elegidos del grupo de acrilato o metacrilato, fumarato, maleato e itaconato,
15 preferentemente (met)acrilato o fumarato. Además, si se va a usar como material cristalino, se prefiere que el polímero reticulable RMA tenga una cristalinidad con una temperatura de fusión comprendida entre 40°C y 130°C, preferiblemente al menos 50 o incluso 70°C y preferiblemente inferior a 150, 130 o
20 incluso 120°C (determinada por DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min). Se señala que ésta es la temperatura de fusión del polímero (puro) en sí y no del polímero en una mezcla.

En una modalidad preferida, el polímero reticulable
25 RMA que comprende poliéster, amida de poliéster, poliéster-

uretano o un uretano-acrilato que comprende enlaces de urea, uretano o amida derivados de isocianatos cicloalifáticos o aromáticos, preferentemente isocianatos cicloalifáticos, tal polímero tiene una Tg de al menos 40°C, preferentemente al menos 45 o 50°C y como máximo 120°C y un peso molecular medio en número Mn de 450 - 10000, preferentemente 1000 - 3500 gr/mol y preferentemente un Mw máximo de 20000, 10000 o 6000 gr/mol y cuyo polímero está provisto de componentes reticulables RMA A o B o ambos. El polímero se obtiene, por ejemplo, haciendo reaccionar un polímero precursor que comprende los grupos reticulables RMA con una cantidad de isocianatos cicloalifáticos o aromáticos para aumentar la Tg. La cantidad de los isocianatos añadidos, o de enlaces urea/uretano formados, se elige tal que la Tg se eleva al menos a 40°C, preferiblemente al menos a 45 o 50°C.

Preferiblemente, el polímero reticulable RMA es un poliéster o poliéster-uretano que comprende un malonato como componente dominante A y que comprende una funcionalidad de malonato media numérica de entre 1-25, más preferiblemente 1.5-15 aún más preferiblemente 2-15, más preferiblemente 2.5-10 grupos de malonato por molécula, tiene un peso molecular medio GPC de entre 500 y 20000, preferiblemente 1000-10000, más preferiblemente 2000-6000 gr/mol, que se ha preparado haciendo reaccionar un polímero funcional hidroxí- y malonato con isocianato para formar enlaces de uretano.

Además, el polímero puede ser amorfo o (semi)cristalino, o una mezcla de ambos. Semicristalino significa ser parcialmente cristalino y parcialmente amorfo. La (semi)-cristalinidad debe definirse por los extremos de fusión DSC, definiéndose la cristalinidad específica como aquella que tiene una temperatura de fusión pico DSC T_m de al menos 40°C , preferiblemente de al menos 50°C , más preferiblemente de al menos 60°C y preferiblemente de al menos 130 , 120 , 110 o 100°C . La T_g DSC de tal componente en estado totalmente amorfo es preferiblemente inferior a 40°C , más preferiblemente inferior a 30 , 20 o incluso 10°C .

Sustrato y recubrimiento

La invención también se refiere a un método de recubrimiento en polvo de un sustrato que comprende

- a. Proporcionar la mezcla de composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención,
- b. Aplicar una capa del polvo a la superficie de un sustrato y
- c. Calentamiento a una temperatura de curado T_{cur} entre 75 y 200°C , preferiblemente entre 80 y 180°C y más preferiblemente entre 80 y 160 , 150 , 140 , 130 o incluso 120°C , opcional y preferiblemente usando calentamiento por infrarrojos,
- d. y curado a T_{cur} durante un tiempo de curado preferentemente inferior a 40 , 30 , 20 , 15 , 10 o incluso 5

minutos.

En el método, el curado a T_{cur} se caracteriza preferiblemente por un perfil de curado, determinado midiendo la conversión de los enlaces insaturados $C=C$ del componente B en función del tiempo por FTIR, en el que la relación entre el tiempo para pasar de 20% a 60% de conversión $C=C$ y el tiempo para alcanzar 20% de conversión es inferior a 1, preferiblemente inferior a 0.8, 0.6, 0.4 o 0.3, preferiblemente siendo el tiempo para alcanzar el 60% de conversión inferior a 30 o 20 o 10 min y la composición de recubrimiento en polvo a la T_{cur} preferiblemente tiene una viscosidad de fusión a la temperatura de curado inferior a 60 Pas, más preferiblemente inferior a 40, 30, 20, 10 o incluso 5 Pas. La viscosidad de fusión debe medirse al comienzo mismo de la reacción o sin C_2 del sistema de catálisis.

En una modalidad preferida del método, la temperatura de curado está comprendida entre 75 y 140°C, preferentemente entre 80 y 120°C, y el sistema catalizador C es un sistema catalizador latente como el descrito anteriormente, que permite el recubrimiento en polvo de un sustrato sensible a la temperatura, preferentemente MDF, madera, plástico o sustratos metálicos sensibles a la temperatura, como las aleaciones.

Por lo tanto, la invención también se refiere a artículos revestidos con una composición de recubrimiento en polvo de la invención, preferiblemente que tienen un sustrato

sensible a la temperatura como MDF, madera, plástico o aleaciones metálicas y en los que preferiblemente la densidad de reticulación XLD del recubrimiento es al menos 0.01, preferiblemente al menos 0.02, 0.04, 0.07 o incluso 0.1 mmol/cc
5 (determinado por DMTA) y es preferiblemente inferior a 3, 2, 1.5, 1 o incluso 0.7 mmol/cc.

La invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos.

Métodos de ensayo

10 **Índice de acidez**

Se prepara una mezcla de solvente 1:1 de xileno y etanol. Se pesa con precisión una cantidad de resina en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. A continuación, se añaden 50-60 ml de xileno 1:1: etanol. La solución se calienta suavemente
15 hasta que la resina se disuelva por completo, asegurándose de que la solución no hierva. A continuación, se enfría la solución a temperatura ambiente y se realiza una valoración potenciométrica con hidróxido potásico 0.1 M hasta alcanzar el punto de equivalencia.

20 **Valor OH**

El valor OH (OHV, por sus siglas en inglés) se define como el número de mg de KOH equivalente a la cantidad de ácido acético esterificado tras la reacción de acetilación del grupo hidroxilo de una muestra de 1 g. El OHV se determinó mediante
25 valoración manual de los blancos y frascos de muestra

preparados. La solución acetilante se prepara pesando 15 g (precisión 0.001) de anhídrido acético diluido con piridina de grado analítico en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. En un matraz con una muestra pesada con precisión, se añaden 20 ml de mezcla acetilante. La solución acetilada con la muestra se introduce en un baño termostático a 100°C y se deja a reflujo durante 1 hora. Después de enfriar y añadir agua para hidrolizar el anhídrido acético que no ha reaccionado, la solución con la muestra está lista para la valoración. Se prepara una solución en blanco con el mismo procedimiento, excepto que no se añade muestra. La solución indicadora se prepara disolviendo 0.80 g de Azul de Timol y 0.25 g de Rojo de Cresol en 1L de metanol. Se añaden 10 gotas de solución indicadora al matraz, que se valora a continuación con la solución normalizada 0.5N de hidróxido potásico metanólico. El punto final se alcanza cuando el color cambia de amarillo a gris a azul y da una coloración azul que se mantiene durante 10 segundos. A continuación se calcula el valor de hidroxilo de acuerdo con:

$$\text{Valor Hidroxilo} = (B - S) \times N \times 56.1/M + AV$$

En donde:

B = ml de KOH usados para la valoración en blanco

S = ml de KOH usados para la valoración de la muestra

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio

M = peso de la muestra (resina base)

AV= Valor ácido de la resina base

El Valor Neto de Hidroxilo se define como: OHV neto
= (B - S) x N x 56.1/M

Valor de amina

Se prepara una mezcla de solvente 3:1 xileno: etanol
5 propanol. Se pesa con precisión una cantidad de resina en un
matraz Erlenmeyer de 250 ml. A continuación, se añaden 50-60
ml de xileno 3:1: etanol. La solución se calienta suavemente
hasta que la resina esté completamente disuelta, asegurándose
de que la solución no hierve. A continuación, se enfría la
10 solución a temperatura ambiente y se realiza una valoración
potenciométrica con ácido clorhídrico 0.1 M hasta alcanzar el
punto de equivalencia.

Peso molecular GPC

La distribución de masa molar de los polímeros se
15 determinó con cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus
siglas en inglés) en un equipo Perkin-Elmer HPLC serie 200,
usando detector de índice de refracción (RI) y columna PLgel,
empleando como eluyentes THF, mediante calibración por patrones
de poliestireno. Los pesos moleculares experimentales se
20 expresan como equivalentes de poliestireno.

DSC Tg

Las temperaturas de transición vítrea de las resinas
y pinturas aquí indicadas son los puntos medios de Tg
determinados por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por
25 sus siglas en inglés) usando una velocidad de calentamiento de

10°C/min.

Espesor de la película (DFT)

Los espesores de película (DFT) se midieron con los medidores de espesor de recubrimiento Positector 6000.

5 **Brillo en (60°)**

El brillo de los revestimientos se mide con el brillómetro Zehntner ZGM 1130.

Resistencia a los solventes

La resistencia a los solventes de la película curada
10 se mide frotando dos veces con una bolita de algodón saturada de metiletilcetona (MEK, por sus siglas en inglés). Se juzga por el número de frotaciones para pasar (50 para pasar) o usando un sistema de clasificación (0-5, de mejor a peor) como se describe a continuación.

15 0. ningún cambio perceptible. No se puede rayar con la uña.

1. ligera pérdida de brillo

2. Cierta pérdida de brillo

3. el recubrimiento es muy mate y se puede rayar
20 con la uña

4. el recubrimiento es muy mate y bastante blando

5. el recubrimiento está agrietado

Estabilidad química de almacenamiento:

La estabilidad química de las composiciones de
25 recubrimiento en polvo puede determinarse midiendo el perfil

cinético de una composición mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En este método, se mide la exoterma de reacción de una composición de recubrimiento en polvo a una temperatura de interés en función del tiempo en un barrido isotérmico. La muestra se calienta hasta la temperatura de curado de interés a una velocidad de 60°C/min, y el calor desprendido se mide en función del tiempo a partir de este momento. Se observa un pico exotérmico, normalmente después de un cierto tiempo de inducción. El tiempo de aparición (en minutos) de tal exoterma de reacción se registra como t_s . Podemos determinar el t_s cuando la composición de recubrimiento en polvo está recién preparada (es decir, t_{sf}), y después de almacenarla durante cierto tiempo a 350°C (es decir, t_{ss}). Alternativamente, para composiciones de recubrimiento en polvo que tienen un tiempo de inducción muy corto o nulo a la temperatura de interés, podemos medir la exoterma de reacción en un barrido de temperatura entre 10-230°C. Usando este método, se observa el inicio de la exoterma de reacción a una temperatura determinada y se puede replantear para determinar el tiempo de inicio, ya que la velocidad de calentamiento es constante a 10°C/min. El factor de estabilidad de almacenamiento (SSF, por sus siglas en inglés) puede determinarse mediante la diferencia entre t_{sf} y t_{ss} , dividida por el tiempo de almacenamiento (t).

$$SSF (DSC) = (t_{sf} - t_{ss})/t$$

Este factor indica el grado de reacciones prematuras en las composiciones de recubrimiento en polvo durante el almacenamiento. Las composiciones de recubrimiento en polvo tienen preferiblemente un valor SSF cercano a cero min/día y
5 preferiblemente inferior a 0.1 min/día.

Medición del tamaño de las partículas

Los tamaños de las partículas se miden mediante dispersión de luz estática (SLS, por sus siglas en inglés) usando Malvern Mastersizer 3000 equipado con una unidad de
10 dispersión de polvo Aero S. Para la alimentación y dispersión del polvo en la cámara óptica se fijó una velocidad del 35% y una presión no superior a 2 barías. La distribución volumétrica de las partículas se determinó de acuerdo con el método de difracción de Fraunhofer. Cada valor indicado es una media de
15 5 mediciones de $D \times (50)$.

Abreviaturas

Tabla A: descripción de las abreviaturas usadas en los ejemplos.

NPG	neopentilglicol
IPA	ácido isoftálico
TPA	ácido tereftálico
IPDI	diisocianato de isoforona
TGIC	isocianurato de triglicidilo
TEAHCO ₃	bicarbonato de tetraetilamonio

Metiletilcetona	MEK
AV	valor ácido
OHV	valor hidroxilo
% en peso	porcentaje en peso
Mn	peso molecular medio en número
Mw	peso molecular medio en peso
Tg	temperatura de transición vítrea
EQW	peso equivalente

Araldite® PT912	resina de éster glicídico (ex Huntsman)	epoxi EQW es 154
Araldite® GT7004	resina epoxi de bisfenol-A (ex Huntsman)	epoxi EQW es 752
Eponex™ Resina 1510	resina de bisfenol-A hidrogenado (ex Hexion)	epoxi EQW es 210
MODAFLOW P6000®	modificadores de flujo de recubrimiento en polvo sobre soporte de sílice (ex Allnex)	
Ken-React® KR46B	titanio (IV) tetrakis octanolato aducto 2 mol (di-tridecil)hidrógeno fosfito (Kenrich petrochemicals, Inc)	

Preparación de los materiales

Preparación de resina donante de malonato

Se cargó con 1300 g de isosorbida (80%), 950 g de NPG y 1983 de TPA un reactor de fondo redondo de 5 l equipado

con una tapa de 4 bocas, agitador de anclaje metálico, Pt-100, columna de relleno con termómetro superior, condensador, recipiente de recogida del destilado, termopar y una entrada de N₂. La temperatura del reactor se elevó suavemente hasta
5 unos 100°C, y se añadieron 4.5 g de catalizador Ken-React® KR46B. La temperatura de reacción se siguió aumentando gradualmente hasta 230°C, y la polimerización avanzó bajo nitrógeno con agitación continua hasta que la mezcla de reacción es clara y el valor ácido es inferior a 2 mg KOH/g.
10 Durante la última parte de la reacción, se aplicó vacío para empujar la reacción hasta su finalización. Se bajó la temperatura a 120°C, y se añadieron 660 g de dietilmalonato. A continuación, se aumentó la temperatura del reactor a 190°C y se mantuvo hasta que no se formó más etanol. De nuevo, se
15 aplicó vacío para empujar la reacción hasta su finalización. Una vez completada la transesterificación, se midió el valor hidroxilo del poliéster. El OHV final fue de 27 mg KOH/g, con un GPC Mn de 1763 y un Mw de 5038, y una Tg (DSC) de 63°C.

Preparación de resina aceptora de acrilato de uretano

20 Se prepara un acrilato de uretano a base de IPDI, acrilato de hidroxipropilo y glicerol con la adición de inhibidores de polimerización adecuados, como se describe, por ejemplo, en el documento EP0585742. En un reactor de 5 litros equipado con termómetro, agitador, embudo de dosificación y
25 entrada de burbujeo de gas, se cargan 1020 partes de IPDI, 1.30

partes de di-butil-estaño-dilaurato y 4.00 partes de hidroquinona. A continuación se dosifican 585 partes de hidroxipropilacrilato, evitando que la temperatura aumente a más de 50°C. Una vez finalizada la adición, se añaden 154 partes de glicerina. Quince minutos después de que la reacción exotérmica remita, se vierte el producto de la reacción en una bandeja metálica. El uretano-acrilato resultante se caracteriza por un GPC Mn de 744 y Mw de 1467, Tg (DSC) de 51°C, contenido residual de isocianato < 0.1%, e insaturación teórica EQW de 392.

Preparación de resina aceptora de epoxi-acrilato

Se cargaron 640 g de resina epoxi de bisfenol-A (Mn $\approx$ 1075), 3.20 g de 4-metoxifenol (MEHQ), 3.20 g de β -ionol y 4.73 g de bromuro de etiltrifenilfosfonio en un recipiente de reacción de 3 litros y se calentaron a 135°C con agitación. En otro matraz, se mezclaron 81.50 g de ácido acrílico con 0.08 g de MEHQ y 0.03 g de fenotiazina y se añadieron al recipiente de reacción durante 30 minutos. Se dejó que la reacción prosiguiera durante otras 5 horas a 130°C hasta que se completó (AV = 0). El producto final tiene un GPC Mn de 1399, un Mw de 4956, un Tg (DSC) de 39°C y una insaturación teórica EQW de 637.

Preparación de resina retardadora con terminación en carboxilato

Se cargó con 1180 g de NPG y 2000 g de IPA un reactor de fondo redondo de 5 litros equipado con una tapa de 4 cuellos,

agitador de anclaje metálico, Pt-100, columna de relleno con
termómetro superior, condensador, recipiente de recogida de
destilado, termopar y una entrada de N₂. La temperatura del
reactor se aumentó a 230°C, y la polimerización progresó bajo
5 nitrógeno con agitación continua hasta que la mezcla de
reacción se aclaró. El producto final obtenido tiene AV de 48
mg KOH/g y T_g (DSC) de 55°C.

Preparación del precursor del catalizador

Para preparar el precursor catalizador, se fundió
10 una resina de poliéster terminada en carboxilato (AV de 48) y
se mezcló con una solución acuosa de bicarbonato de
tetraetilamonio TEAHCO₃ (41%) usando una extrusora de doble
husillo Leistritz ZSE 18. La extrusora constaba de un barril
que albergaba nueve zonas de calentamiento consecutivas, que
15 se ajustaron para mantener el siguiente perfil de temperatura
30-50-80-120-120-120-120-100-100 (en °C.) desde la entrada
hasta la salida. La resina de poliéster sólida se añadió a
través de la primera zona a una velocidad de 2 kg/h, y el
líquido TEAHCO₃ se inyectó a través de la segunda zona a 0.60
15 kg/h. La mezcla se realizó entre las zonas 4 a 7 y el tornillo
se ajustó para girar a 200 rpm. Los volátiles y el agua
generados a partir de la neutralización ácido-base se
eliminaron con ayuda de vacío en la zona 7. El filamento
extruido se enfrió inmediatamente y se recogió tras salir de
20 la matriz. El producto final obtenido tiene AV de 11 mg KOH/g,

valor de amina de 33 KOH/g y Tg (DSC) de 48°C.

**Preparación de la resina de uretano de éter de vinilo
(semicristalina) comparativa CVE-1**

Este componente se describe y fabrica de acuerdo con
5 lo descrito en CN112457751. Se cargaron 290 g de 4-hidroxibutil
vinil éter, 0.6 g de dilaurato de dibutilo y estaño (DBTL) y
0.2 g de 2,5-di-terc-butil-1,4-hidroquinona (BHT) en un reactor
de cuatro cuellos provisto de un termómetro, un agitador y un
dispositivo de destilación. La mezcla se agitó bajo una
10 corriente de oxígeno y se calentó a 40°C. A continuación, se
añadieron lentamente al reactor 210 g de hexameten-1,6-
diisocianato (HDI) gota a gota para iniciar la reacción, y la
temperatura del proceso se mantuvo por debajo de 110°C. Se dejó
que la reacción continuara durante 30 minutos a 110°C después
15 de cargar todo el HDI. El éter vinílico (semi) cristalino CVE-
1 obtenido tiene una temperatura de fusión DSC máxima y final
de 87°C y 107°C respectivamente. La insaturación teórica EQW =
200 g/mol.

**Carga del activador en el soporte de sílice
20 precipitada**

Se cargaron 175 g de sílice precipitada HI-SIL® ABS-
D (tamaño de partícula = 40 µm) en un reactor de 5 litros,
equipado con un mezclador de pie comercial. Se encendió el
mezclador para alcanzar el estado estacionario antes de añadir
25 lentamente 325 g de EPONEX® Resin 1510 al reactor. La mezcla

se dejó agitar hasta que se alcanzó la homogeneización completa y, a continuación, se descargó.

Composiciones de recubrimiento en polvo y preparaciones de componentes de composiciones de recubrimiento

5 en polvo

Para preparar la mezcla de composición de recubrimiento en polvo (PW1-2) o los componentes de recubrimiento en polvo (PWC3A y 3B, 4A y 4B, 5A, 6A, 7A, 8A y 8B, 9A y 9B), las materias primas se premezclaron primero en un premezclador Thermoprism Pilot Mixer 3 de alta velocidad a 1.500 rpm durante 20 segundos antes de ser extruidas en una extrusora de doble tornillo Baker Perkins (anteriormente APV) MP19 25: 1 L D. La velocidad de la extrusora fue de 250 rpm y las temperaturas de las cuatro zonas del barril de la extrusora se fijaron en 15, 25, 80 y 100°C. La velocidad de la extrusora fue de 250 rpm y las temperaturas de las cuatro zonas del barril de la extrusora se fijaron en 15, 25, 80 y 100°C.

Tras la extrusión, los extruidos se trituraron con un micronizador clasificador de laboratorio Kemutec. El clasificador se ajustó a 5.5 rpm, el rotor a 7 rpm y la alimentación a 5.2 rpm. El TGIC se trituró con un molino de cuchillas GRINDOMIX GM 200 de Retsch. Los extruidos molidos y el TCIC se tamizaron por debajo de 100 µm usando tamices vibratorios de laboratorio Russel Finex Demi Finex de 100 micras de malla. Las composiciones de la formulación (en partes

en peso) para PW1-2, PWC3, PWC4, PWC5, PWC6, PWC7, PWC8 y PWC9 figuran en las tablas 1, 3, 8 y 10, 12 y 13 respectivamente.

Resultados

PW1 y PW2 son ejemplos comparativos de composiciones de recubrimiento en polvo en las que todos los compuestos enumerados en la tabla 1 se extruyen juntos.

Las composiciones de recubrimiento en polvo comparativas PW1-PW2 se pulverizaron sobre paneles y se curaron durante 20 minutos a 120°C. La resistencia a MEK, el espesor de película seca y el nivel de brillo a 60° se resumen en la Tabla 2. El perfil cinético de la composición recién preparada y de la composición envejecida se midió por DSC usando un barrido isotérmico a 120°C para determinar el factor de estabilidad al almacenamiento (SSF) y se ilustra en la Figura 1 para PW1. Se produjeron algunas reacciones prematuras durante el almacenamiento, ya que el tiempo de reacción exotérmica comienza antes. El SSF para los dos ejemplos comparativos también se resume en la Tabla 2.

Tabla 1. Composición comparativa del recubrimiento en polvo PW1-PW2

Composiciones de recubrimiento en polvo comparativas (valores en partes en peso)	PW1	PW2
Donante de malonato	241	362
Aceptor de epoxiacrilato	271	
Aceptor de acrilato-uretano		214
Precursor del catalizador	87	67

Resina retardadora	40	30
Araldite® GT 7004	150	116
Dióxido de titanio Kronos 2160	200	200
Modaflow P6000	10	10
Total	1000	1000

5

Tabla 2. Resumen de los resultados de la aplicación y almacenamiento de la composición del recubrimiento en polvo para PW1-PW2

10

	PW1	PW2
Resistencia al MEK (doble frotamiento para frotar)	>50	>50
Espesor de la película DFT (μm)	95	102
Brillo en (60°)	93	91
Factor de estabilidad de almacenamiento a 350°C , media de 5 días (min/día)	0.602	0.396

15

20

25

Se preparan cuatro mezclas diferentes de composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención mezclando el componente de recubrimiento en polvo PWC3A con los componentes de recubrimiento en polvo PWC3B1, PWC3B2, PWC3B3 o PWC3B4. Las mezclas se pulverizaron sobre paneles y se curaron entre $120\text{--}150^\circ\text{C}$ durante 20 minutos usando un horno de gradiente. En todos los casos, el brillo del recubrimiento es muy inferior al del ejemplo comparativo PW1. Además, el perfil cinético de la mezcla recién preparada y de la mezcla

envejecida se midió por DSC usando un barrido isotérmico de 120°C para determinar el factor de estabilidad durante el almacenamiento (SSF). La Figura 2 muestra un ejemplo de tal medición para la mezcla 50/50 de PWC3A+PWC3B1. El cambio de la cinética de curado tras el almacenamiento a 350°C durante 30 días es despreciable, ya que todos los valores de SSF son cercanos a cero (véase la tabla 4-7). Como puede observarse en las tablas, todos los recubrimientos presentan una buena resistencia a la MEK y un brillo reducido.

Tabla 3. Componentes del recubrimiento en polvo usando epoxi-acrilato como aceptor. PWC3A = composición precursora; PWC3B = composición activadora.

Componentes del recubrimiento en polvo (valores en partes en peso)	PWC3A	PWC3B1	PWC3B2	PWC3B3	PWC3B4
Donante de malonato	299	238	218	259	327
Aceptor de epoxiacrilato	335	269	246	293	369
Precursor del catalizador	156				
Retardador		44	88		44
Araldite® GT 7004		238	238	238	
Araldite® PT 912					49
Dióxido de titanio Kronos 2160	201	201	200	200	201
Modaflow® P6000	10	10	10	10	10
Total (g)	1000	1000	1000	1000	1000

Tabla 4. Resumen de los resultados de aplicación y almacenamiento de mezclas de polvo para la mezcla de PWC3A+PWC3B1 en diferentes proporciones.

Proporción de mezcla seca (% en peso/% en peso) (PWC3A / PWC3B1)	30/70		40/60		50/50		60/40		70/30	
	Brillo (60°)	50 MEK DB	Brillo (60°)	50 MEK DB	Brillo (60°)	50 MEK DB	Brillo (60°)	50 MEK DB	Brillo (60°)	50 MEK DB
Curado (20 minutos a °C)										
120	38	37	49	>50	56	>50	51	30	52	>50
130	49	>50	60	>50	68	>50	64	>50	61	>50
140	55	>50	66	>50	71	>50	69	>50	68	>50
150	65	>50	70	>50	74	>50	71	>50	70	>50
SSF a 35°C, media de 30 días (min/día)	<0.05		<0.05		<0.05		<0.05		<0.05	

Tabla 5. Resumen de los resultados de aplicación y almacenamiento de mezclas de polvo para la mezcla de PWC3A+PWC3B2 en diferentes proporciones.

Proporción de mezcla seca (% en peso/% en peso) (PWC3A / PWC3B1)	30/70		40/60		50/50		60/40		70/30	
	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB
Curado (20 minutos a °C)										
120	44	25	46	33	51	30	51	>50	51	>50
130	49	>50	59	>50	67	>50	68	>50	60	>50
140	64	>50	69	>50	70	>50	75	>50	69	>50

150	67	>50	68	>50	75	>50	77	>50	71	>50
SSF a 35°C, promedio de 30 días (mins/día)	<0.05		<0.05		<0.05		<0.05		<0.05	

Tabla 6. Resumen de los resultados de aplicación y almacenamiento de mezclas de polvo para la mezcla de PWC3A+PWC3B3 en diferentes proporciones.

Proporción de mezcla seca (PWC3A/PWC3B3)	30/70		40/60		50/50		60/40		70/30	
Curado (20 minutos(a °C) (% en peso/% en peso)	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB
120	48	>50	58	>50	60	>50	57	>50	47	>50
130	56	>50	67	>50	67	>50	63	>50	53	>50
140	60	>50	67	>50	67	>50	63	>50	58	>50
150	63	>50	65	>50	64	>50	63	>50	61	>50
SSF a 35°C, promedio de 30 días (mins/día)	<0.05		<0.05		<0.05		<0.05		<0.05	

Tabla 7. Resumen de los resultados de aplicación y almacenamiento de mezclas de polvo para la mezcla de PWC3A+PWC3B4 en diferentes proporciones.

Proporción de mezcla seca (PWC3A/PWC3B3)	30/70		40/60		50/50		60/40		70/30	
Curado (20 minutos(a °C)	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB
120	42	>50	49	>50	58	>50	60	>50	56	>50
130	46	>50	52	>50	59	>50	61	>50	61	>50
140	45	>50	52	>50	57	>50	60	>50	61	>50
150	48	>50	55	>50	61	>50	61	>50	63	>50

SSF a 35°C, promedio de 30 días (mins/día)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
---	-------	-------	-------	-------	-------

PWC4A se ha mezclado con PWC4B en diferentes proporciones para preparar mezclas de composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención (Tabla 8). Las mezclas se rociaron sobre paneles y se curaron entre 120-150°C durante 20 minutos usando un horno de gradiente. En todos los casos, el brillo del recubrimiento es mucho menor en comparación con el ejemplo comparativo PW2. El perfil cinético de la mezcla recién preparada y de la mezcla envejecida se midió por DSC usando un barrido isotérmico a 120°C para determinar el factor de estabilidad de almacenamiento (SSF). El cambio de la cinética de curado tras el almacenamiento a 35°C durante 30 días es despreciable, ya que todos los valores de SSF son próximos a cero (véase la tabla 9).

Tabla 8. Composiciones de componentes de recubrimiento en polvo s usando uretano-acrilato como aceptor. PWC4A = composición precursora; PWC4B = composición activadora.

componentes del recubrimiento en polvo (valores en partes en peso)	PWC4A	PWC4B
Donante de malonato	388	293
Aceptor de acrilato de uretano	282	215
Precursor del catalizador	119	
Retardador		44

Araldite® GT 7004		238
Dióxido de titanio Kronos 2160	201	200
Modaflow® P6000	10	10
Total	1000	1000

5

Tabla 9. Resumen de los resultados de aplicación y almacenamiento de las mezclas de recubrimiento en polvo para la mezcla de PW4A+PW4B en diferentes proporciones.

10

15

Proporción de mezcla seca % en peso/% en peso (PWC4A/PWC4B)	30/70		40/60		50/50		60/40		70/30	
Curado (20 minutos a °C)	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB	Brillo (60°C)	50 MEK DB
120	42	>50	45	>50	44	37	44	30	40	31
130	46	>50	57	>50	54	>50	52	>50	46	>50
140	45	>50	64	>50	57	>50	54	>50	45	>50
150	48	>50	74	>50	66	>50	55	>50	39	>50
SSF a 35°C, promedio de 30 días (mins/día)	<0.05		<0.05		<0.05		<0.05		<0.05	

20

25

Se mezcló una proporción 20/1 de PWC5A y PWC5B (Tabla 10 para la composición) y se aplicó como una mezcla de composición de recubrimiento en polvo sobre paneles mediante pulverización. La mezcla se curó a 140°C durante 15 minutos. En comparación con el ejemplo PW2, el nivel de brillo se reduce a 43GU a 60°. El perfil cinético de la mezcla recién preparada

y de la mezcla envejecida se midió por DSC usando un barrido de temperatura entre 10-230°C, a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min. La repetición de las curvas DSC permite determinar el factor de estabilidad de almacenamiento (SSF), y se ilustra en la Figura 3. El cambio de la cinética de curado tras el almacenamiento a 35°C durante 30 días es despreciable, ya que el SSF es próximo a cero (Tabla 11).

Tabla 10. Composición de los componentes en polvo.

PWC5A = componente precursor; PWC5B = activador en un soporte.

Ejemplo de recubrimiento RMA en polvo (valores en partes en peso)	PWC5A	PWC5B
Donante de malonato	537	
Aceptor de acrilato de uretano	366	
Precursor del catalizador	87	
Soporte de sílice cargado con activador		1000
Modaflow® P6000	11	
Total (g)	1000	1000

Tabla 11. Resumen de los resultados de aplicación y

almacenamiento de la mezcla de recubrimiento en polvo PW5A+PW5B en proporción 20/1.

Proporción de mezcla seca (peso/peso) (PWC5A / PWC5B)	20/1
Resistencia a MEK, 30 ciclos (0-5, de mejor a peor)	2
Espesor de la película DFT (µm)	92
Brillo en (60°)	43
SSF a 350°C, media de 30 días (min/día)	<0.05

PWC6A y PWC7A son composiciones de recubrimiento en

polvo con las composiciones indicadas en la tabla 12. Se

preparan para hacer mezclas comparativas de composiciones de recubrimiento en polvo PW6 y PW7 que corresponden a los polvos descritos en la solicitud de patente con el número CN112457751. PWC6A comprende CVE-1, que es un componente cristalino usado como plastificante. PWC6A y PWC7A no contienen ningún componente activador. Las mezclas de composición de recubrimiento en polvo PW6 y PW7 se fabrican mezclando PWC6A (tamaño medio de partícula 38 um y PWC7A (tamaño medio de partícula 31 um) respectivamente, con polvo TGIC molido (tamaño medio de partícula 21 um) que es el componente activador de acuerdo con una proporción de 98:2. Cabe señalar que en el document°CN112457751 se usa una proporción de 94:6. Sin embargo, para ser comparativo con los ejemplos de acuerdo con la invención aquí proporcionados, se usa una cantidad inferior de TGIC. PW6 y PW7 se pulverizaron sobre paneles Q de aluminio y se curaron durante 20 minutos a 100 °C.

Tabla 12. Componentes comparativos del recubrimiento en polvo PWC6A y PWC7A

Composiciones de recubrimiento en polvo comparativas (valores en partes en peso)	PWC6A	PWC7A
Donante de malonato	415	503
Éter vinílico cristalino (CVE-1)	104	
Aceptor de acrilato de uretano	369	366
Precursor del catalizador	102	84
Resina retardadora		37
Modaflo P6000	10	10
Total	1000	1000

Tabla 13. Composición de los componentes del recubrimiento en polvo PWC8A, PWC8B, PWC9A y PWC9B

5	Componentes del recubrimiento en polvo (valores en partes en peso)	PWC8A	PWC8B	PWC9A	PWC9B
	Donante de malonato	376	442	461	525
	Éter vinílico cristalino (CVE-1)	94	111	336	382
	Aceptor de acrilato de uretano	334	392		
	Precursor del catalizador	186		158	
	Retardador			35	40
10	TGIC		45		43
	Modaflow® P6000	10	10	10	10
	Total	1000	1000	1000	1000

Se preparó una mezcla de composición de recubrimiento en polvo de acuerdo con la invención PW8 mezclando un componente precursor de recubrimiento en polvo PWC8A (tamaño medio de partícula 36 μm), y un componente activador de recubrimiento en polvo PWC9B (tamaño medio de partícula 36 μm) en una proporción de 54/46. La composición global de esta mezcla de recubrimiento en polvo es idéntica a la mezcla de recubrimiento en polvo comparativa de PW6, teniendo en cuenta la cantidad relativa de la relación donante/aceptor, la concentración de precursor de catalizador y la concentración de activador. La mezcla de acuerdo con la invención se pulverizó sobre paneles Q de aluminio y se curó durante 20 minutos a 100°C. En comparación con la mezcla

comparativa de recubrimiento en polvo PW6, la mezcla de recubrimiento de acuerdo con la invención PW8 consigue una mejor resistencia a los solventes y tiene un nivel de brillo inferior. Estos resultados de aplicación se resumen en la
5 Tabla 14.

La Figura 4 muestra el análisis isotérmico DSC a 100 Co para ambas mezclas de recubrimiento en polvo composición PW6 y PW8. Está claro que no se puede observar ningún pico exotérmico de reacción para PW6, lo que indica que no se ha
10 producido ningún curado o muy poco a 100°C. Además, los análisis de barrido de temperatura DSC de ambas mezclas de recubrimiento en polvo (véase la Figura 5) sugieren una velocidad de curado más rápida para PW8 en comparación con PW6, ya que un conjunto de curado comienza a una temperatura más
15 baja y la reacción también se completa antes.

De forma similar, se preparó una mezcla de composición de recubrimiento en polvo PW9 de acuerdo con la invención mezclando una composición precursora PWC9A (tamaño medio de partícula 34 um), y una composición activadora PWC9B
20 (tamaño medio de partícula 34 um) en una proporción de 53/47 (véase la tabla 13). La composición global de esta mezcla de recubrimiento en polvo es idéntica a la mezcla de recubrimiento en polvo comparativa de PW7, en vista de las cantidades relativas de la relación donante/aceptor, la
25 concentración de precursor de catalizador y la concentración

de activador. La mezcla de acuerdo con la invención se pulverizó sobre paneles de aluminio Q y se curó durante 20 minutos a 120°C. En comparación con la mezcla de recubrimiento en polvo comparativa PW7, la mezcla de recubrimiento de acuerdo con la invención PW9 consigue una mejor resistencia a los solventes y tiene un nivel de brillo inferior. Estos resultados de aplicación se resumen en la Tabla 14.

El uso de TGIC puro molido en polvo fino creará riesgos significativos de exposición de los trabajadores de la aplicación a partículas finas de TGIC puro por inhalación o contacto con la piel. El TGIC conlleva riesgos significativos para la salud, se sabe que es mutagénico (declaración de peligro H340), tóxico por inhalación (H331), fuertemente sensibilizante por contacto con la piel (H317) y que causa daños en los órganos tras exposiciones repetidas (H373). El TGIC está clasificado en Europa como sustancia altamente preocupante (SVHC, por sus siglas en inglés) y, por las razones expuestas, está prohibido para usarse en recubrimientos en polvo. Puede considerarse que el uso de partículas finas de TGIC puro en la fase de aplicación de la pintura introduce riesgos adicionales para la salud, más allá de su aplicación como componente minoritario en la formulación por extrusión de composiciones de pintura en polvo.

Tabla 14. Resumen de los resultados de aplicación de las mezclas de recubrimiento en polvo para la mezcla de polvo comparativa de PW6, PW7, y la mezcla de polvo inventiva correspondiente de PW8 y PW9.

5	Proporción de mezcla seca (% en peso/% en peso)	PWC6A/TGIC (98/2) (PW6)	PWC7A/TGIC (98/2) (PW7)	PWC8A/PWC8B (54/46) (PW8)	PWC9A/PWC9B (53/47) (PW9)
10	Resistencia a MEK (0-5, de mejor a peor)	4	5	2	3
	Espesor de la película seca DFT (μm)	70-90	70-90	70-90	70-90
	Brillo en (60°)	67	47	38	28

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.