

COMPOSICIÓN DE REVESTIMIENTO DE POLVO

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una composición de
5 revestimiento de polvo, a un proceso para proporcionar un
substrato revestido que tiene una cobertura mejorada de borde
usando la composición de revestimiento de polvo y, además, se
refiere a un método para elaborar una composición de
revestimiento de polvo y a un artículo revestido con la
10 composición de revestimiento de polvo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El revestimiento de polvo es una tecnología avanzada
de crecimiento rápido que es ampliamente reconocida por su
durabilidad, retención de brillo, resistencia a la intemperie,
15 capacidad para aplicar hasta 200 micras de altura, espesor y
gama ilimitada de colores, acabados, brillos y texturas. Todo
esto, combinado con su capacidad para evitar la corrosión sobre
substratos metálicos (considerando que la corrosión tiene un
costo directo muy elevado) hace que el polvo sea una tecnología
20 importante en el mundo de los revestimientos.

Además, los revestimientos de polvo proporcionan un
acabado libre de solvente y también proporciona casi un 100%
de los procesos reciclables para la pintura de polvo sin
revestimiento, haciéndolos una parte importante de un proyecto
25 de construcción sustentable o sin tratar que incorporan

productos emisores de bajos VOC.

Incluso si los revestimientos de polvo se aplican, de manera predominante, sobre sustratos metálicos, es difícil recubrir uniformemente ciertas partes, tales como esquinas y
5 bordes, a través de una aplicación de revestimiento estándar.

El bajo espesor de revestimiento en los bordes puede originar una protección deficiente contra la corrosión y esto todavía representa un problema general de la tecnología actual.

Se han propuesto diferentes soluciones, que incluyen,
10 por ejemplo, la aplicación de múltiples capas de revestimiento de polvo donde la primera tiene un bajo flujo que proporciona una buena cobertura de borde al mismo tiempo con un fuerte descascarado o pelado de cáscara seguido por la aplicación de un segundo revestimiento con mejor flujo, aunque con un espesor
15 y cobertura limitados en los bordes. Esto requiere al menos de dos aplicaciones, lo cual origina una productividad reducida y riesgos más altos de inconsistencias.

Existe la necesidad de encontrar un solo revestimiento que combine una cobertura sobresaliente de borde y una
20 protección contra la corrosión y al mismo tiempo que tenga un buen flujo y rendimiento de aplicación general.

La resistencia a la corrosión en revestimientos para equipos de construcción agrícola es una característica muy importante y se han propuesto composiciones de revestimientos
25 de polvo con una cobertura mejorada de borde como una solución

a este problema durante muchos años.

Por ejemplo, en el documento US 10940505 B2 se describen revestimientos de polvo con cobertura mejorada de borde, los cuales son obtenidos cuando se aplican en seco sobre dos revestimientos de polvo secos, el primero con un flujo de placa corta y un fuerte pelado de cáscara con una buena cobertura de borde y el segundo revestimiento superior con un flujo de placa más largo, aunque proporciona una cobertura deficiente de borde y el curado de ambos revestimientos juntos.

En el documento WO 2021/174086 A1 se describen revestimientos de polvo con cobertura mejorada de borde obtenida al aplicar un imprimador que incluye un catalizador, o un componente activo, o un modificador de reología del revestimiento de polvo, seguido por la aplicación del revestimiento superior.

La aplicación de dos capas reduce la productividad de la línea de revestimiento, lo cual conduce a ineficiencia y retraso del proceso, e incrementa la complejidad en la actividad final del usuario.

Al mismo tiempo se conoce la combinación de poliéster carboxilado súper duradero sólido combinado con una resina acrílica de metacrilato de glicidilo (GMA), de manera opcional, en presencia de endurecedores adicionales, tales como β -hidroxi-alquilamida como se describe, por ejemplo, en el documento JP6567783, donde se reporta que una resina acrílica

basada en GMA con peso molecular promedio de peso específico y parámetro de solubilidad, combinada con un grupo ácido carboxílico que contiene poliéster carboxilado con parámetro de solubilidad específico y diferencia del parámetro de solubilidad, es para proporcionar un revestimiento que muestra buenas propiedades generales incluyendo la resistencia al rayado. Sin embargo, estos poliésteres tienen una alta cantidad de grupos funcionales OH presentes (un valor de OH alto) que no están tomando parte en la reacción con resina acrílica basada en GMA y β -hidroxi-alquilamida y pueden conducir a una resistencia química reducida debido al incremento limitado del peso molecular del revestimiento obtenido durante el proceso de curado.

Otro ejemplo es el documento EP0522648 A1, en el que se describe que la resina acrílica basada en GMA combinada con un poliéster carboxilado, que contiene al menos de 15 % mol en la mezcla de poli-ácidos de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (CHDA), proporciona un buen solvente y resistencia al impacto. Sin embargo, los poliésteres que se describen en los ejemplos, tienen una temperatura Tg baja, de 39 a 44 °C, lo cual se debe a la presencia de una alta cantidad de CHDA. Esto origina una estabilidad reducida de almacenamiento del poliéster y también una estabilidad reducida de almacenamiento de los revestimientos de polvo elaborados térmicamente. De manera adicional, la alta cantidad de CHDA reduce la durabilidad al

aire libre de los revestimientos si se compara con los revestimientos elaborados de poliésteres similares que tienen cantidades más pequeñas de CHDA.

SUMARIO DE LA INVENCION

5 En consecuencia, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de revestimiento de polvo que supere los inconvenientes que se describen con anterioridad. Además, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de revestimiento de polvo, que después de una
10 aplicación única y después de ser curada térmicamente, origine un revestimiento, además, que presente una buena cobertura de borde y esquina. Además, un objetivo de la invención es que la composición proporcione una película, que después del proceso de curado tenga una combinación de otras propiedades físicas,
15 tales como una buena suavidad, flexibilidad (corte), durabilidad en exteriores, resistencia química y de corrosión.

Estos objetivos se cumplen, al menos en forma parcial, por medio de la composición de revestimiento de polvo de acuerdo con la reivindicación 1.

20 En consecuencia, un primer aspecto de la invención está relacionado con una composición de revestimiento de polvo que comprende:

- una resina de poliéster funcional ácida A formada a partir de la reacción de uno o más constituyentes de poliol,
25 en donde al menos 90 % mol de los constituyentes de polioles

es neopentilglicol, con uno o más constituyentes de poli-ácido en donde al menos 87 % mol de los constituyentes de poli-ácido es ácido isoftálico (IPA); en donde la resina de poliéster A tiene un número de acidez (AN) de entre 20-90 mg de KOH/g; y
5 un valor de hidroxilo menor de 50, de preferencia, menor de 15 mg de KOH/g;

- una resina acrílica funcional glicidilo B que tiene un peso molecular promedio de peso de entre 2500-7000;

- un catalizador de curado C capaz de catalizar la
10 reacción entre la resina de poliéster A y la resina acrílica B;

- de manera opcional, una β -hidroxialquilamida D.

Se encontró sorprendentemente que esta composición de revestimiento de polvo puede presentar, después del proceso de
15 curado, una excelente combinación de propiedades físicas, tales como una suavidad, flexibilidad, resistencia química y corrosión y, sobre todo, una cobertura sobresaliente de borde cuando se pruebe de acuerdo con el método de prueba de esponja húmeda de bajo voltaje (ASTM D5162) y/o una cobertura
20 sobresaliente de esquina cuando se pruebe por medio del método estándar para la cobertura de esquinas de revestimiento de polvo (método ASTM D2967-7), incluso después del revestimiento con una capa única.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un
25 proceso para proporcionar una buena cobertura de borde de un

substrato de metal que comprende las etapas de:

- poner en contacto un substrato de metal no revestido que tiene una superficie y un borde con una capa única de una composición de revestimiento de polvo de acuerdo con el primer aspecto;

- curar la composición de revestimiento de polvo; en donde la composición de revestimiento de polvo proporciona una clasificación de cobertura de borde al menos de 2.0 cuando se prueba por medio del método de prueba de esponja húmeda de bajo voltaje (ASTM D5162).

En un tercer aspecto, la invención se refiere a un método para elaborar una composición de revestimiento de polvo de acuerdo con el primer aspecto, que comprende las etapas de:

- preparar la resina acrílica B en un reactor;
- mezclar la resina acrílica B con el catalizador C antes o mientras deja el reactor para formar una mezcla BC; o
- mezclar la resina acrílica B con el catalizador C mediante el proceso de extrusión para formar una mezcla BC; o
- mezclar la resina acrílica B con el catalizador C mediante el mezclado en seco para formar una mezcla BC;
- mezclar en seco la mezcla BC, la resina de poliéster A y, de manera opcional, β -hidroxialquilamida D para formar una mezcla;
- extruir la mezcla para formar una mezcla

homogeneizada;

- enfriar y moler la mezcla homogeneizada.

En un cuarto aspecto, la invención se refiere a un artículo que tiene, de preferencia, un substrato de metal
5 revestido, ya sea parcial o completamente, con una composición de revestimiento de polvo de acuerdo con el primer aspecto o una composición de revestimiento de polvo elaborada por el método de acuerdo con el tercer aspecto.

Después de la aplicación de una capa y del proceso de
10 curado, las composiciones de revestimiento de la invención permiten obtener acabados lisos, de alto brillo, proporcionando una buena resistencia al solvente, flexibilidad, resistencia a la corrosión y cobertura de borde.

En un quinto aspecto, la invención se refiere a un
15 substrato de metal elaborado por medio de un proceso de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

En un sexto aspecto, la invención se refiere al uso de la composición de revestimiento de polvo de acuerdo con el primer aspecto, o elaborada por medio del método del tercer
20 aspecto, para proporcionar una buena cobertura de borde de un substrato de metal por una capa única. Por medio de lo cual, la composición de revestimiento de polvo proporciona una cobertura de borde al menos de 2.0 cuando se pruebe por medio del método de prueba de esponja húmeda de bajo voltaje (ASTM
25 D5162).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

En la Figura 1 se representa una placa de prueba de metal usada para la prueba ASTM D5162, por medio de lo cual la placa tiene un orificio (1), un substrato 2, cuatro lados: superior (2), dos lados (3) e inferior (4), bordes (5) y cuatro esquinas (6)

En la Figura 2 se representa una barra de prueba de metal usada para la prueba ASTM Método D2967-7, por medio de lo cual la barra tiene esquinas (7), solamente se indican cuatro; y se indican las superficies planas (8), solamente se indican dos.

El término "resina" significa la designación de un polímero que tiene grupos funcionales que es capaz de curar o reticularse a través de reacciones que involucran sus grupos funcionales, estas reacciones son inducidas por medio de calor (composiciones termoestables) y/o radiación (para composiciones curables por radiación), conectando las cadenas poliméricas entre sí a través de la formación de enlaces covalentes permanentes (entrelazados), originando una resina curada.

El término "grupo funcional" significa en la presente un grupo enlazado de átomos, de manera covalente, dentro de una molécula, tal como, por ejemplo, un grupo ácido carboxílico (- COOH), un grupo hidroxilo (- OH) o un grupo oxirano (también llamado glicidilo), que es capaz de reaccionar con un grupo

funcional de otra molécula. Por ejemplo, una resina de poliéster funcional de ácido carboxílico contiene grupos funcionales de ácido carboxílico que son capaces de reaccionar con los grupos funcionales de otra molécula, por ejemplo, una
5 resina acrílica epoxi glicidilo que contiene grupos glicidilo.

Los términos "amorfo" y "cristalino" (algunas veces incluyen el término semicristalino) que son usados para caracterizar una resina o una composición de revestimiento de polvo termoestable, son términos informales usados en la
10 técnica para indicar el carácter predominante de la resina o composición relevante de revestimiento de polvo termoestable, con respecto a su grado de cristalinidad. Una resina amorfa no tiene una temperatura de fusión (T_m) a que se mide que se funde en un intervalo de temperatura mientras que una resina
15 cristalina típicamente tiene una T_m . De manera típica, una resina amorfa se define por su T_g . En el caso en el cual una resina cristalina tiene una T_g , entonces su T_g es menor que su T_m . El término " T_g " se entiende en la presente como la temperatura de transición vítrea. La T_g se mide usando la
20 calorimetría diferencial de barrido (DSC) como se describe en la presente.

El curado de la composición de revestimiento de polvo termoestable de la invención se realiza usando calor y puede denominarse "curado por calor", usando, por ejemplo, lámparas
25 infrarrojas (IR). Por claridad, el término curado por calor no

incluye el curado por radiación, tal como el curado inducido por luz ultravioleta (UV) o haz de electrones.

Una composición de revestimiento de polvo termoestable curable se aplica sobre un objeto, por ejemplo,
5 un artículo y forma, después del proceso de curado por calor, una película o revestimiento sobre el sustrato. Este revestimiento puede llamarse pintura, de manera típica, cuando la composición contenga pigmento(s).

Una composición, que contiene resinas funcionales y,
10 cuando esté presente el catalizador de curado, estas resinas funcionales son capaces de reaccionar juntas para formar en función del proceso de curado la composición curada (es decir, después de la reticulación), a menudo se denomina como el componente aglutinante de una composición de revestimiento.
15 Otros componentes como pigmentos, aditivos de flujo, etc., pueden agregarse al aglutinante para formar la composición final aplicada sobre el objeto para formar después del proceso curado un revestimiento sobre el objeto.

El término "cobertura de borde" de acuerdo con esta
20 invención significa que se cubren los bordes de un sustrato de metal aplicando y curando una capa de composición de revestimiento de polvo que proporciona una cobertura de borde al menos de 2.0 cuando la composición se prueba de acuerdo con el método de prueba de esponja húmeda de bajo voltaje (ASTM
25 D5162).

El método de prueba de esponja húmeda de bajo voltaje de acuerdo con la invención es la prueba como se describe en el estándar ASTM D5162 por medio de lo cual, se proporciona una capa única de revestimiento de polvo en un panel de prueba

5 metálico. El panel de prueba tiene cuatro esquinas (6) y tiene bordes (5) en los cuatro lados del panel: superior (2), inferior (4) y dos lados (3) (véase la figura 1). Los bordes son de aproximadamente de 0.5 mm. El panel de prueba de metal tiene un agujero (1) para colgar y sostener el panel. El panel

10 se cuelga en un soporte a través de un alambre metálico perpendicular al piso de la campana, el cual es un procedimiento estándar. Después del proceso de curado, el espesor del revestimiento de polvo es en promedio de 50-125 μm . Un detector de agujeros, tal como el detector de agujero

15 DeFelsko PosiTest LPD, se usa para detectar discontinuidades y agujeros en los bordes (5) y esquinas (6) de acuerdo con el estándar ASTM D5162 modificado mediante el uso de agua corriente en lugar de agua corriente y un agente humectante de espuma baja.

20 La clasificación del nivel de exposición del substrato (es decir, discontinuidades y agujeros) en los bordes y esquinas es como sigue (los números en paréntesis se refieren a los números en la Figura 1):

0.0 Sin cobertura en los bordes (5) a lo largo de la

25 parte inferior (4), los lados (3) y sin cobertura en las

esquinas (6) (mala cobertura del borde).

1.0 Alguna cobertura en los bordes (5) a lo largo de la parte inferior (4) o los lados (3) aunque sin cobertura en el borde a lo largo de la parte superior (2) y las esquinas
5 (6) (pobre cobertura del borde).

2.0 Cobertura completa en el borde (5) a lo largo de la parte inferior (4) y alguna cobertura en los bordes (5) a lo largo de los lados (3) aunque sin cobertura en las esquinas (6) (buena cobertura de borde).

10 3.0 Cobertura total en los bordes (5) a lo largo de los cuatro lados (2, 3 y 4), incluyendo todas las esquinas (muy buena cobertura de borde).

Es posible clasificar los valores intermedios (1.5, 2.5) cuando el resultado sea mejor que el nivel inferior,
15 aunque aún no cumpla el requisito del siguiente nivel.

Como se usa en la presente, el término "cobertura de esquina" se refiere a la proporción del espesor de esquina promedio del revestimiento de la barra de prueba con el espesor de cara promedio del revestimiento de la barra de prueba, como
20 se describe en el método ASTM D2967-7 (2013) (método de prueba estándar para cobertura de esquina de revestimientos de polvo), modificado por el rociado del sustrato (una barra de prueba cuadrada) con la composición de revestimiento de polvo en lugar de sumergir el sustrato en un lecho fluidizado. El término
25 "cobertura de esquina" es la proporción del espesor de esquina

promedio del revestimiento de la barra de prueba con el espesor de cara promedio del revestimiento de la barra de prueba, expresado como un porcentaje, donde la cobertura de cara se refiere al espesor del revestimiento aplicado a cada una de las superficies planas ((8) en la Figura 2) de la barra de prueba y el espesor de esquina se refiere al espesor promedio del revestimiento sobre esquinas agudas de 90° de las barras de acero ((7) en la Figura 2). Se observa en la presente que el término "esquina" como se usa en la "cobertura de borde" ((6) en la Figura 1) tiene un significado diferente que cuando el término se use en la "cobertura de esquina" (esquinas agudas de 90° de las barras ((7) en la Figura 2)

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Resina de poliéster funcional ácida A

La resina de poliéster A es funcional ácida, lo que significa que el poliéster comprende los grupos de ácido carboxílico terminales. La resina de poliéster funcional ácida A se forma a partir de uno o más constituyentes de poliol en donde al menos 90 % mol de los constituyentes de polioles es neopentilglicol y uno o más constituyentes de poli-ácido en donde al menos 87 % mol de los constituyentes de poli-ácido es ácido isoftálico (IPA), en donde la resina de poliéster tiene un número de acidez (AN) de entre 20-90 mg de KOH/g; y un valor de hidroxilo menor de 50, de preferencia, menor de 15 mg de KOH/g;

La resina de poliéster también puede llamarse un "poliéster súper duradero", lo cual significa designar en la presente un poliéster que contiene al menos 87 % mol de ácido isoftálico sobre las partes de moles poli-ácido y al menos 90 % mol de neopentilglicol en la parte de moles de polioles

El grupo de ácido carboxílico que contiene poliéster A de la presente invención es una resina de poliéster que es un poliéster funcional de ácido carboxílico. De manera típica, este se puede obtener a) o haciendo reaccionar un poliol con un diácido y/o su anhídrido para formar un poliéster funcional hidroxilo que luego se hace reaccionar con un ácido policarboxílico y/o su anhídrido o b) haciendo reaccionar en una sola etapa todos los polioles con todos los ácidos di-y policarboxílicos y/o sus anhídridos.

De preferencia, las resinas de poliéster funcionales de ácido carboxílico de acuerdo con la presente invención se preparan haciendo reaccionar todos los polioles con todos los ácidos di-y policarboxílicos y/o sus anhídridos en una sola etapa.

El grupo ácido carboxílico que contiene la resina de poliéster A de la invención tiene, en general, un número de acidez al menos de 20, de preferencia, al menos de 30, de manera más preferible, al menos de 40 mg de KOH/g. El número de acidez de la resina de poliéster A, en general, es a lo más de 90, de preferencia, a lo más de 75, de manera más preferible,

a lo más de 60 mg de KOH/g.

La resina de poliéster A tiene un valor de hidroxilo menor de 50 de preferencia, menor de 15, aún de manera más preferible, menor de 10 mg de KOH/g. Se encontró
5 sorprendentemente que cuando la resina de poliéster A tiene una viscosidad suficientemente baja y esta baja cantidad de los grupos funcionales OH residuales, esto permite obtener rendimientos similares o mejores de aplicación y un mejor flujo en comparación con los poliésteres que tienen un mayor valor
10 de hidroxilo y viscosidad, lo cual origina un flujo inferior y una apariencia deficiente, de modo que se requeriría una capa de revestimiento adicional para obtener una buena apariencia. Por otro lado, las composiciones de revestimiento de acuerdo con la invención solamente requieren una capa de revestimiento
15 para tener, tanto una buena cobertura de borde como una buena apariencia.

Los constituyentes de diácido del poliéster A están compuestos, en general, de 87-100 % mol de ácido isoftálico y de 0-13 % mol de otro constituyente de diácido seleccionado a
20 partir de uno o más alifáticos, diácidos cicloalifáticos y/o aromáticos, tales como: ácido tereftálico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido ftálico, CHDA, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1, 2-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido
25 pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido 1,12-

dodecanodioico, ácido undodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido eptadecanodioico, ácido octadecanodioico, o los correspondientes anhídridos y cualquier mezcla de los mismos.

5 El CHDA y el ácido adípico son los más preferidos.

El término ácido carboxílico orgánico polibásico significa designar compuestos orgánicos que comprenden al menos 3 grupos de ácido carboxílico. El ácido orgánico polibásico puede usarse en forma ácida, en forma de anhídrido o como una
10 mezcla de ácidos y anhídridos. Los ácidos orgánicos polibásicos del poliéster A están presentes, en general, del 0-10 % mol de los ácidos totales y/o anhídridos del poliéster A. De preferencia, los ácidos orgánicos polibásicos se seleccionan de ácido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido
15 trimelítico y anhídrido piromelítico y cualquier mezcla de los mismos. El anhídrido trimelítico es el más preferido.

El constituyente de poliol de la resina de poliéster A está compuesto al menos de 90 % mol de neopentilglicol. El constituyente de poliol en la resina de poliéster A puede
20 contener polioles adicionales que tienen 2 grupos OH, por ejemplo, un glicol, o al menos 3 grupos OH, tal como, por ejemplo, trimetilolpropano.

Este glicol puede ser de 0-10 % mol de otro constituyente de glicol seleccionado a partir de uno o más
25 glicoles alifáticos y/o cicloalifáticos, tales como:

etilenglicol, dietilenglicol, 1,3 propanodiol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, bisfenol A hidrogenado, hidroxipivalato de neopentilglicol, el 1,6-hexanodiol es el más preferido

Los polioles constituyentes de la resina de poliéster A con al menos 3 grupos OH están presentes, en general, del 0-10 % mol de los grupos hidroxilo totales de la resina de poliéster A. De preferencia, los polioles constituyentes del poliéster A con al menos 3 grupos OH se seleccionan a partir de glicerina, trimetilolpropano, tris-hidroxietilisocianurato (THEIC), ditrimetilolpropano, pentaeritritol. El trimetilolpropano es el más preferido.

De manera ventajosa, la funcionalidad del ácido carboxílico de la resina de poliéster A es superior a 1.2. de preferencia, 1.4 y más de preferencia, 1.6.

De manera ventajosa, la funcionalidad del ácido carboxílico del poliéster A es menor que 2.6, de preferencia, 2.4 y de manera más preferible, 2.2 (funcionalidad definida como el número promedio de los grupos ácidos por molécula como por M_n medido/(56100/ANV) en donde ANV es el valor del número de acidez).

De manera ventajosa, la resina de poliéster funcional carboxilo A de la presente invención tiene un peso molecular promedio de número (M_n) que se determina por la cromatografía

de permeación de gel (GPC) al menos de 1000, de preferencia, al menos de 1500. De preferencia, el Mn de esta resina de poliéster A es a lo más de 3000, de manera más particular, es a lo más de 2500, que se determina por la GPC (usando estándares de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente, a 35 °C).

De manera ventajosa, la resina de poliéster funcional carboxilo A de la presente invención tiene un peso molecular promedio de peso (Mw) que se determina por la cromatografía de permeación de gel (GPC) al menos de 2500, de preferencia, al menos de 4000. De preferencia, el Mw de esta resina de poliéster A es a lo más de 11000, de manera más particular, es a lo más de 8000, que se determina por la GPC (usando estándares de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente, a 35 °C).

De manera ventajosa, la resina de poliéster funcional carboxilo A de la presente invención es un poliéster amorfo.

De manera ventajosa, la resina de poliéster funcional carboxilo de la invención tiene una temperatura de transición vítrea, que se mide por la calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con el método ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 10 °C por minuto, de 45-90 °C. De preferencia, esta resina de poliéster A tiene una temperatura de transición vítrea por debajo de 70 °C, de manera más preferible, por debajo de 63 °C.

De manera ventajosa, la resina de poliéster funcional carboxilo A de la invención tiene un cono y viscosidad de placa

de Brookfield de acuerdo con el método ASTM D4287-88, que se mide a 200 °C, que fluctúa de 500-10000 mPa.s y de preferencia, entre 1200-2400 mPa.s.

Las resinas de poliéster A de acuerdo con la presente
5 invención pueden prepararse usando técnicas convencionales de esterificación que son bien conocidas en la técnica.

De preferencia, los poliésteres se preparan de acuerdo con un procedimiento que consiste de una o más etapas de reacción. Para la preparación de estos poliésteres, se usa un
10 reactor convencional equipado con un agitador, una entrada de gas inerte (nitrógeno), un termopar, entonces, una columna de destilación es conectada con un condensador enfriado por agua, un separador de agua y un tubo de conexión al vacío. Pueden usarse las condiciones de esterificación usadas para preparar
15 los poliésteres son convencionales, a saber, un catalizador de esterificación estándar, tal como el óxido de dibutilestaño, el dilaurato de dibutilestaño, el trioctoato de n-butilestaño, el óxido de monobutilestaño, el oxalato de estaño, el ácido sulfúrico o un ácido sulfónico, en una cantidad de 0.0-0.50 %
20 por peso de los reactivos y, de manera opcional, pueden agregarse estabilizadores de color, por ejemplo, los estabilizadores de tipo fosfonito y fosfito, tales como tributilfosfito, trifenilfosfito, en una cantidad de 0-1 % por peso de los reactivos. De manera general, la poliesterificación
25 se realiza a una temperatura que se incrementa gradualmente de

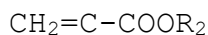
130 °C a aproximadamente 190-250 °C, primero a presión atmosférica o bajo presión, después, cuando sea necesario, bajo presión reducida al final de cada etapa del proceso, mientras se mantienen estas condiciones de operación hasta que se obtenga un poliéster con el número de hidroxilo y/o ácido deseado. El grado de esterificación se monitorea determinando la cantidad de agua formada en el curso de la reacción y las propiedades del poliéster obtenido, por ejemplo, el número de hidroxilo, el número de acidez y la viscosidad. Los aditivos finales que incluyen catalizadores, pueden agregarse en el reactor, mientras se descargan y/o en la preparación de revestimiento de polvo durante el proceso de extrusión o mezclado.

Resina acrílica funcional de glicidilo B

La resina acrílica funcional glicidilo B de las composiciones de polvo de acuerdo con la invención tiene un peso molecular promedio de peso de 2500-7000 que se determina por la GPC (usando estándares de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente, a 35 °C). De preferencia, la resina acrílica funcional glicidilo B tiene un peso molecular promedio de peso (Mw) que se determina por la cromatografía de permeación de gel (GPC) al menos de 2500, de preferencia, al menos de 4200. De preferencia, el Mw de esta resina acrílica funcional glicidilo B es a lo más de 7000, de manera más particular, es a lo más de 5500, que se determina por la GPC

(usando estándares de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente, a 35 °C).

De preferencia, la resina acrílica funcional glicidilo B se obtiene a partir de la reacción de metacrilato de glicidilo y/o acrilato de glicidilo, al menos de un monómero de (met)acrílico, y, de manera opcional, un monómero etilénicamente monoinsaturado diferente del (met)acrilato de glicidilo y el monómero (met)acrílico. El monómero de (met)acrílico se selecciona a partir del grupo que consiste de ésteres alquílicos de un ácido carboxílico [3-etilénicamente insaturado que tiene la fórmula.



|

R₁

En donde R₁ es un átomo de hidrógeno o un radical metilo y R₂ representa un radical alquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y de preferencia, de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de monómeros (met)acrílicos incluyen ésteres de alquilo de ácido acrílico o ácido metacrílico tales como acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de laurilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo y metacrilato de laurilo.

El monómero etilénicamente mono-insaturado que puede usarse, de manera opcional, se selecciona de preferencia, a

partir de estireno, viniltolueno, dimetilestireno, a-
metilestireno, acrilato de hidroxietilo o metacrilato o
metacrilato de hidroxipropilo, acrilonitrilo, acrilamida,
acetato de vinilo, etc., solos o como una mezcla. De
5 preferencia, los copolímeros acrílicos que contienen grupos
glicidilo B se obtienen alrededor de 27-47 % por peso de
metacrilato de glicidilo y/o acrilato de glicidilo (de
preferencia, Glicidilometacrilato), alrededor de 73-53 % por
peso del monómero de (met)acrílico (de preferencia, metilo y
10 n-butilo - metacrilato) y alrededor de 0-20 % por peso del otro
monómero etilénicamente monoinsaturado (de preferencia,
estireno), en vista de la mezcla de reacción total para hacer
los copolímeros acrílicos que contienen grupos glicidilo B.
Estos copolímeros acrílicos se preparan mediante métodos
15 conocidos de polimerización, tales como la polimerización en
volumen, en emulsión, o en solución en un solvente orgánico.
Los monómeros se copolimerizan en presencia de un iniciador de
radicales libres, tales como peróxido de benzoilo, peróxido de
terc-butilo, peróxido de decanoilo, azo-bisisobutironitrilo y
20 similares, en una cantidad de 0.1-7.0 % por peso de los
monómeros.

De manera ventajosa, la resina acrílica funcional
glicidilo preferida B de la presente invención tiene un peso
molecular promedio de número (M_n) que se determina por la
25 cromatografía de permeación de gel (GPC) al menos de 1000, de

preferencia, al menos de 1500. El Mn de este copolímero acrílico que contiene un grupo glicidilo B, de preferencia, es a lo más de 2500, de manera más particular, es a lo más de 2000 que se determina por la GPC (usando estándares de poliestireno y tetrahidrofurano como eluyente, a 35 °C).

Para lograr un buen control del peso molecular y su distribución, puede agregarse un agente de transferencia de cadena durante la polimerización, de preferencia, uno del tipo de mercaptano, tal como n-dodecilmercaptano, t-dodecanotiol, isooctilmercaptano y similares, haluros, tales como tetrabromida de carbono, disulfuros o tioéteres. El agente de transferencia de cadena se usa en una cantidad de 0-10 % por peso de los monómeros usados en la copolimerización.

La resina acrílica funcional glicidilo B de la invención tiene, en general, un peso equivalente de epoxi (EEW) al menos de 280, de preferencia, al menos de 320, de manera más preferible, al menos de 360 g/ equivalente de epoxi. El peso equivalente de epoxi (EEW) del copolímero acrílico que contiene grupos glicidilo B es, en general, a lo más de 500, de preferencia, a lo más de 450, de manera más preferible, a lo más de 400 g/ equivalente de epoxi.

De manera ventajosa, la resina acrílica funcional glicidilo B de la invención tiene una temperatura de transición vítrea, que se mide por la calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo con el método ASTM D3418 con un gradiente de

calentamiento de 10 °C por minuto, de 35-60 °C.

De preferencia, este copolímero acrílico que contiene grupos glicidilo B tiene una temperatura de transición vítrea por encima de 40 °C, de manera más preferible, por encima de 42 °C.

De manera ventajosa, la resina acrílica funcional glicidilo B de la invención tiene un cono y viscosidad de placa de Brookfield de acuerdo con el método ASTM D4287-88, que se mide a 150 °C, que fluctúa de 10.000-75.000 mPa.s y de preferencia, entre 15.000-55.000 mPa.s.

Un ejemplo de la resina acrílica funcional de glicidilo B comercialmente disponible es Almatex PD 3402, de la empresa Anderson Development Company, aunque más están disponibles, tales como DIC, Estron y Allnex entre otros.

De manera ventajosa, la funcionalidad de la resina acrílica funcional glicidilo B es al menos de 2.5 de preferencia, al menos de 4 y a lo más de 8.5 de preferencia, a lo más de 7.0, (funcionalidad definida como el número promedio de los grupos glicidilo por molécula como por el MnVEEW medido)

Catalizador C

El catalizador de curado C es capaz de catalizar la reacción entre la resina de poliéster A y la resina acrílica B. De manera típica, el catalizador de curado C es un catalizador de curado termoestable y puede seleccionarse a partir del grupo que consiste de aminas, imidazoles, fosfinas,

sales de amonio, sales de fosfonio, catalizadores bloqueados de amina o fosfina, catalizadores encapsulados y combinaciones de los mismos, de preferencia, una combinación de arilfosfonumhalogenuro con imidazoles y aminas terciarias, de
5 manera más preferible, bromuro de etil-trifenilfosfonio (BETP) con 2-metil-imidazol y tributilamina.

El % por peso total del catalizador de curado C en la composición de revestimiento de polvo está entre 0.2-1.3 % por peso en vista de la cantidad total de peso de la composición
10 de revestimiento de polvo.

De manera ventajosa, el % total del catalizador de curado C es al menos de 0.2% de preferencia, al menos de 0.3 % y a lo más de 1.3 % de preferencia, a lo más de 1.2 %.

Cuando se usa una combinación de catalizadores, la
15 proporción entre los 3 catalizadores puede estar entre 0/0/100-0/100/0 y 100/0/0.

El catalizador C puede mezclarse con la resina de poliéster A o con la resina acrílica funcional glicidilo B antes o mientras deja el reactor de la síntesis o en un proceso
20 preliminar de mezclado o extrusión, aunque de preferencia, con el copolímero acrílico B que contiene un grupo glicidilo.

β -hidroxialquilamida D opcional

De manera opcional, se agrega β -hidroxialquilamida en la composición de revestimiento de polvo. La β -
25 hidroxialquilamida comprende al menos uno, de preferencia, dos

grupos amida bis-(β -hidroxialquil). Las β -hidroxialquilamidas más preferidas son aquellas que se encuentran disponibles comercialmente a partir de la empresa EMS bajo las designaciones comerciales Primid XL552. La Primid QM1260 y la
5 Primid SF 4510 y también aquellos que se describen en los documentos US 4727111, US 4788255, US 54076917, EP 0322834 y EP 0473380.

Para la Primid XL 552, el intervalo de número de hidroxilamida típico es de 600-725 mg de KOH/g y el intervalo
10 de peso equivalente es de 94-77 g/grupo hidroxilamida.

De manera ventajosa, la proporción entre los equivalentes de la resina acrílica funcional glicidilo B combinada (el número de mol de los grupos glicidilo en la resina B), si está presente, con el número de mol de grupo
15 hidroxilamida de β -hidroxialquilamida y los equivalentes del grupo ácido carboxílico de la resina de poliéster A (número de mol de los grupos carboxílicos en la resina A) está entre 33/67 y 67/33, de preferencia, entre 45/55 y 55/45.

La proporción entre los equivalentes del copolímero
20 acrílico B que contiene los grupos glicidilo de resina acrílica B (el número de mol de los grupos glicidilo en la resina acrílica B) y, de manera opcional si está presente, el número de mol de los grupos hidroxilamida de β -hidroxialquilamida D (el número de mol de los grupos hidroxialquilamida en β -
25 hidroxialquilamida D) está comprendido entre 100/01-40/60, de

preferencia, entre 75/25 y 50/50. La composición de revestimiento de polvo puede comprender componentes adicionales.

Además de los componentes que se describen con anterioridad, las composiciones dentro del alcance de la presente invención también pueden incluir uno o más componentes, tales como poliésteres semicristalinos que contienen carboxilo como aditivos típicamente menores del 5% de la composición de revestimiento de polvo. Las resinas de poliéster cristalinas o semicristalinas que contienen carboxilo son aquellas que están basadas en ácidos policarboxílicos y polioles. Los ácidos policarboxílicos son, por ejemplo, los ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales que tienen de 2-22 grupos de metileno y/o ácido tereftálico/ácido isoftálico en cantidades al menos de 85 % mol, basadas en la cantidad total de todos los ácidos policarboxílicos usados. Como polioles pueden usarse, por ejemplo, entre otros (ciclo) alcoholes alifáticos que tienen de 2 a 10 átomos de C.

Otros componentes incluyen agentes de control de flujo, por ejemplo, ADITOLDO 896, ADITOL®P 824, MODAFLOW®P 6000 (ALLNEX), RESIFLOW®P-67 y PV5, los agentes de desgasificación (ESTRON), ACRONAL®4F, ACRONAL®LR8820 (BASF), BYK360 y BYK®361 (BYK Chemie), tales como Benzoina (BASF), rellenos, absorbentes de luz UV, tales como TINUVIN®900 (BASF), estabilizadores de luz de amina impedida, tales como TINUVIN®144 (BASF), otros

agentes estabilizadores, tales como TINUVIN®312 y 1130 (BASF), antioxidantes, tales como IRGANOX®1010 (BASF) y estabilizadores de los tipos de fosfonito o fosfito como IRGAFOS®168 (BASF), ULTRANOX®626 (SI GROUP), DOVERPHOS®613
5 (DOVER) o HOSTANOX®P-EPQ (CLARIANT), pigmentos, rellenos y tintes.

Pueden prepararse lacas pigmentadas y claras. Una variedad de tintes, rellenos y pigmentos puede usarse en la composición de esta invención. Los ejemplos de pigmentos,
10 rellenos y tintes útiles son: óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zinc y similares, hidróxidos metálicos, polvos metálicos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, silicatos tales como silicato de amonio, negro de humo, talco, arcilla de porcelana, baritinas, azules de hierro,
15 azules de plomo, rojos orgánicos, aislantes orgánicos y similares.

De manera usual, la composición de polvo contiene menos de 40 % por peso de estos componentes adicionales en el revestimiento de polvo total.

20 De preferencia, la composición de revestimiento de polvo tiene un tiempo de gelificación medido a 200 °C por debajo de 100 segundos, de preferencia, entre 20-50 segundos.

Los componentes de la composición de acuerdo con la invención pueden mezclarse mediante el mezclado en seco en un
25 mezclador (por ejemplo, un mezclador de tambor). La premezcla

luego se homogeneiza generalmente a temperaturas que fluctúan de 50-120 °C en un extrusor de tornillo único, tal como el BUSS-Ko-Kneter o un extrusor de tornillos gemelos, tal como el PRISMA o Werner & Pfleiderer ZSK. La mezcla extruida, cuando
5 se enfría, se muele generalmente en un polvo con un tamaño de partícula que fluctúa de 10-150 µm. La composición de polvo puede depositarse sobre el substrato mediante el uso de una pistola de polvo, tal como una pistola electrostática CORONA o una pistola de pulverización TRIBO de carga por fricción. Por
10 otro lado, también pueden usarse métodos bien conocidos de deposición de polvo, tales como la técnica de lecho fluidizado. Después de la deposición, el polvo es calentado usualmente con diferentes métodos de calentamiento que incluye la IR, a una temperatura de objeto entre 140-220 °C, de preferencia, a
15 alrededor de 180-200 °C durante 10-30 minutos, lo cual provoca que las partículas fluyan y se fundan juntas para formar un revestimiento liso, uniforme, continuo, no lleno de cráteres en la superficie de substrato.

En una modalidad, la composición de revestimiento de
20 polvo proporciona una buena clasificación de cobertura de borde (2.0) o una muy buena clasificación de cobertura de borde (3.0) o cualquier nivel entre estas clasificaciones.

En aún otra modalidad, la composición de revestimiento de polvo proporciona una cobertura de esquina por encima del
25 10 %, de preferencia, por encima del 15 %, de manera más

preferible, por encima del 20 %.

Las composiciones de polvo de acuerdo con la invención pueden proporcionar un flujo sobresaliente y pueden permitir la obtención de revestimientos brillantes, una excelente
5 cobertura de borde con un revestimiento único, y propiedades mecánicas y resistencia a solventes.

La invención además se refiere a un proceso para proporcionar una buena cobertura de borde de un substrato de metal que comprende las etapas de:

10 • poner en contacto un substrato de metal no revestido que tiene una superficie y un borde con una capa única de una composición de revestimiento de polvo que se describe con anterioridad;

 • curar la composición de revestimiento de polvo
15 en donde la composición de revestimiento de polvo proporciona una clasificación de cobertura de borde al menos de 2.0 cuando se prueba usando el método de prueba de esponja húmeda de bajo voltaje (ASTM D5162).

De preferencia, el proceso de curado ocurre a una
20 temperatura que fluctúa de 160-210 °C, de manera más preferible, de 180-200 °C, durante 10-30 minutos de preferencia, de 10-15 minutos.

En una modalidad en donde la capa única después del proceso de curado tiene un espesor de 50-125 µm.

25 La invención también se refiere a un substrato de

metal revestido por este proceso.

La invención también se refiere a un método para elaborar una composición de revestimiento de polvo que comprende las etapas de:

- 5 • preparar la resina acrílica B en un reactor;
- mezclar la resina acrílica B con el catalizador C antes o mientras deja el reactor para formar una mezcla BC; o
- mezclar la resina acrílica B con el catalizador C mediante el proceso de extrusión para formar una mezcla BC; o
- 10 • mezclar la resina acrílica B con el catalizador C mediante el mezclado en seco para formar una mezcla de BC;
- mezclar en seco la mezcla de BC, la resina de poliéster A y, de manera opcional, la β -hidroxialquilamida D para formar una mezcla;
- 15 • extruir la mezcla para formar una mezcla homogeneizada;
- enfriar y moler la mezcla homogeneizada.

La invención además se refiere a un artículo, el cual tiene, de manera típica, un substrato de metal revestido, ya
20 sea parcial o completamente, con una composición de revestimiento de polvo que se describe con anterioridad o con una composición de revestimiento de polvo elaborada por el método que se describe con anterioridad.

La invención además se refiere al uso de una
25 composición de revestimiento de polvo que se describe con

anterioridad, o que es elaborada por el método que se describe con anterioridad para proporcionar una buena cobertura de borde de un sustrato de metal mediante la aplicación de una capa única. Por medio de lo cual, la composición de revestimiento de polvo proporciona una cobertura de borde al menos de 2.0 cuando se pruebe por medio del método de prueba de esponja húmeda de bajo voltaje (ASTM D5162).

Métodos

1. Número de acidez AN

Una cantidad de resina es pesada con precisión en un matraz cónico de 250 ml. A continuación, se agregaron 50-60 ml de tetrahidrofurano. La solución se calentó suavemente hasta que la resina se disolvió por completo y se aseguró que no hirviera la solución. La solución es enfriada a temperatura ambiente, entonces se agregaron 3 gotas de fenolftaleína antes de valorarse con hidróxido de potasio estándar hasta que se alcance el punto final. El número de acidez se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Número de acidez (mgKOH/g)} = \text{mL} \times N \times 56,1/\text{g}$$

g = masa de la resina

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio

2. Viscosidad.

La viscosidad se midió siguiendo el método ASTM D 4287 usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000 (de velocidad variable) para la determinación de la viscosidad de poliésteres

de alta viscosidad. Después, se seleccionó la temperatura y velocidad requeridas. Una pequeña cantidad de la muestra de resina se colocó sobre la placa calentada de manera que cuando se baje el cono, un pequeño exceso se extiende alrededor del lado. A continuación, se inició la rotación del husillo. La muestra se desgasificó a fondo elevando y bajando varias veces el cono, mientras se detuvo el botón de rotación de cono. Una vez desgasificada por completo, entonces, se tomó una lectura. Este proceso se repite hasta obtener una lectura reproducible y altamente estable.

3. La Tg por DSC.

Los valores de Tg reportados en la presente son las Tg de punto medio determinados en el punto de inclinación de la curva DSC. La curva DSC se determinó usando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

4. Peso molecular por GPC.

El peso molecular promedio de peso y número y la distribución de masa molecular de los polímeros se determinó con la cromatografía de permeación de gel (GPC) en HPLC Perkin-Elmer con el detector de índice de refracción (RI) usando como eluyente tetrahidrofurano HPLC Grado a 35 °C y tres columnas PLgel 100-1000-10000 A (300x7.8 mm) 5 mientras, los servicios de estándares poliméricos (PSS) usaron los estándares de poliestireno (intervalo de Mw 162 a 96000 Dáltones) y el tolueno se agregó en todas las muestras como pico de marcador

de flujo.

5. Funcionalidad

La funcionalidad es definida como el número promedio de los grupos ácido o glicidilo por molécula que se calcula
5 por $Mn/(56100/AN)$ o Mn/EEW .

6. Peso equivalente de epoxi (EEW)

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

10 Una cantidad de resina equivalente a 0.7-0.8 de miliepóxido equivalente se pesó con precisión en un matraz cónico de 250 ml. A continuación, se agregaron 20 ml de cloruro de metileno. La solución se calentó suavemente hasta que la resina se disolvió por completo y se aseguró que no hirviera
15 la solución. La solución es enfriada a temperatura ambiente. Luego, con un cilindro, se agregaron alrededor de 0.5-1 g de polvo de bromuro de tetraetilamonio y 4-6 gotas de indicador de violeta cristal (el color cambia de azul a verde)

A continuación, este se valoró inmediatamente por
20 agitación magnética con el 0.1 N de solución de ácido perclórico hasta alcanzar el punto final.

Cálculo

El peso equivalente de epóxido = $(P \cdot 1000) / ((V - V_0) \cdot N)$
g/equivalente de epoxi

25 Donde:

V = ml del 0.1 N de solución de ácido perclórico usada para valorar la muestra

V_o = ml del 0.1 N de solución de ácido perclórico usada para valorar la solución en blanco

5 N = normalidad del ácido perclórico

P = peso de la muestra expresado en gramos

7. Número de hidroxilo OHV

El número de hidroxilo (OHV) se define como el número de mg de KOH equivalente a la cantidad de ácido acético esterificado después de la reacción de acetilación del grupo hidroxilo de una muestra de 1 g (método de referencia DIN 53240).

Mezcla de acetilación: 15 g de anhídrido acético se diluyeron con piridina de grado analítico en un matraz Erlenmeyer de 250 ml.

La determinación debe realizarse dos veces y, al mismo tiempo, se debe completar una prueba en blanco siguiendo el procedimiento reportado en la presente más adelante.

Se agregaron 20 ml de mezcla de acetilación a la muestra pesada con precisión en base al valor de hidroxilo esperado en un matraz. Se insertó un enfriador de aire y el matraz se colocó en el baño termostático a 100 °C y se dejó a reflujo durante 1 hora. Entonces, se agregaron 30 ml de tetrahidrofurano para lavar por completo el enfriador de aire seguido de la adición de 10 ml de agua destilada. Después de

agitar vigorosamente, la solución se dejó en el baño nuevamente durante 10 minutos más. Después de retirar el matraz del baño, se agregaron 30 ml más de tetrahidrofurano. Después de agitar nuevamente el matraz, la solución se dejó enfriar.

5 Solución indicadora: Se disuelven 0.80 g de Thymol Blue y 0.25g de Cresol Red en 1 L de metanol.

El OHV es determinado por valoración manual de las piezas por trabajar preparadas frías y los matraces de muestra con 0.5 N de una solución de hidróxido de potasio metanólico
10 estandarizada usando 10 gotas de la solución indicadora. El punto final se alcanza cuando el color cambia de amarillo a gris a azul y proporciona una coloración azul que se mantiene durante 10 segundos. El número de hidroxilo es calculado entonces de acuerdo con:

15
$$\text{Número de hidroxilo} = (B-S) \times N \times 56.1/M + AN$$

Donde:

B = ml de KOH usado para la valoración en la pieza por trabajar

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

20 N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio

M = peso de la muestra (resina de base)

A = número de acidez de la muestra en mg de KOH/g

8. Medición del tiempo de gelificación

Se midió el tiempo necesario por la muestra de prueba
25 para cambiar su estado físico del líquido (fundido) al sólido-

gomoso (gelificado): este tiempo se denomina "tiempo de gelificación". Ambos revestimientos terminados o mezclas físicas de resinas y endurecedores adecuados pueden probarse (DIN 55990 parte 8, ISO 8130-6).

5 La placa de prueba se precalentó a la temperatura de prueba. Una cuchara de muestra de prueba de pintura de polvo que corresponde con alrededor de 0.9 g, se introdujo en uno de los nichos (cavidad) de la placa del probador. El cronómetro se inició e inmediatamente después, se agitó la muestra de
10 prueba por medio de un lápiz de metal, ligera y continuamente con un movimiento circular, hasta que la viscosidad del fundido comience a aumentar en forma apreciable. Al elevar verticalmente el lápiz de metal, se produce que el material se gelifique una vez que se rompe con facilidad el filamento o
15 hebra: en este momento se detiene el reloj de detención.

El tiempo total para finalizar la prueba en segundos (cuando se produce la gelificación), a la temperatura de prueba especificada representa el resultado de la medición.

Ejemplos

20 Ejemplo 1: Poliéster A:

Se colocaron 425 partes de neopentilglicol en un matraz convencional de fondo redondo de cuatro bocas equipado con un agitador, una columna de destilación conectada con un condensador enfriado con agua, una entrada para nitrógeno y un
25 termómetro unido con un termorregulador. Los contenidos del

matraz se calentaron, mientras se agitaba bajo nitrógeno, a una temperatura de aproximadamente 140 °C en la que se agregaron 721 partes de ácido isoftálico y 1 parte de monobutilestano. La reacción se continuó a 240 °C bajo presión atmosférica hasta que se destiló alrededor de 95% de la cantidad teórica de agua y se obtuvo un prepolímero funcionalizado con carboxilo transparente. En la primera etapa del poliéster a 200 °C, se agregaron 0.6 partes de fosfito de trifenilfosfito y se aplicaron gradualmente a una temperatura de 235 °C de vacío de 50 mm Hg. Una vez que se alcanzó el número objetivo de acidez y viscosidad, el poliéster se enfrió a 200 °C y se agregaron 0.3 partes de BETP. Después de 60 minutos se obtuvieron las siguientes características:

Número de acidez: 35 mg de KOH/g
 Brfld (Cono/Placa): 2000 mPa.s a 200 °C
 Tg (DSC): 61 °C
 Número de hidroxilo OHV: 4.5 mg de KOH/g
 Distribución de peso molecular de: Mn 2363/Mw 6245
 Funcionalidad: 1.5

Ejemplo 2 copolímero acrílico B que contiene grupo glicidilo:

Se introdujeron 500 partes de acetato de etilo en un reactor equipado con un termopar, un agitador, un condensador de reflujo y un embudo de goteo y se calentó a la temperatura de reflujo. Se agregó una mezcla que consiste en 178 partes de

metacrilato de glicidilo, 173 partes de metacrilato de metilo, 70 partes de metacrilato de butilo, 47 partes de estireno, 14 partes de n-dodecilmercaptano y 17 partes de 2,2-azobis (2-metilpropionitrilo) durante un periodo de 5 horas a través del embudo de goteo. Cuando se completó la adición, la mezcla de reacción se hirvió a reflujo durante una hora. A continuación, se agregaron 10 partes de 2,2-azobis (2-metilpropionitrilo) y se mantuvo la mezcla de reacción a reflujo durante dos horas adicionales. Después, se destiló el disolvente a presión reducida y se recolectó el copolímero acrílico que contiene el grupo glicidilo. El copolímero acrílico obtenido de este modo, es un producto sólido que se molió con facilidad en un polvo blanquecino. Este tiene las siguientes características:

Peso equivalente de epoxi: 400 g/equivalente de epoxi:
Brfld (Cono/Placa) 50000 mPa.s a 150 °C
Tg (DSC) 51 °C
Distribución de peso molecular: Mn: 2120 y Mw 5845
Funcionalidad: 5.3

Como un ejemplo 3, se usó una resina acrílica que contiene glicidilo preparada de manera similar y basada en metacrilato de glicidilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y estireno con un nombre comercial de Almatex PD 3402

Peso equivalente de epoxi: 380 g/equivalente:
Brfld (Cono/Placa) 19000 mPa.s a 150 °C
Tg (DSC) 46 °C

Distribución de peso molecular: Mn: 1732 y Mw 4612 y funcionalidad de 4.6

El poliéster y la resina acrílica contenían glicidilo como se ilustró anteriormente, después se formularon en un polvo de acuerdo con la formulación que se menciona a continuación.

Formulación de pintura negra

Aglutinante 100.0

Negro de humo 2.0

10 Modaflow P 6000 1.8

Benzoina 1.0

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

En primer lugar, se prepararon los polvos mediante el mezclado en seco en una bolsa de los diferentes componentes sólidos y después por homogeneización en la fusión usando un extrusor ZSK -30 P a una temperatura de extrusión de alrededor de 90 °C con una velocidad de 600 rpm. La mezcla homogeneizada después se enfrió y se trituroó con Vortisiv. Posteriormente el polvo fue tamizado para obtener un tamaño de partícula inferior a 200 micras. De este modo, el polvo obtenido fue depositado en un panel CRS MDF o Q de 0.05 X 7.5 X 12.5 cm por deposición electrostática usando la pistola rociadora GEMA-Optiflex -2. En un espesor de película de 50-140 micras, los paneles se curaron en un horno eléctrico calentado donde el proceso de

15

20

25

curado continuó durante 15 minutos a una temperatura del objeto de 180 °C, a menos que fuera reportado de manera diferente. La composición de diferentes poliésteres (componentes y cantidades en peso) se reportó en la tabla 1 mientras que en la tabla 2 se reportó en mol de % de glicoles y ácidos.

TABLA 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Comparativo
NEOPENTILGLICOL	424.5	374.1	414.9	406.1
1.6 HEXANODIOL	0.0	24.7	0.0	0.0
TRIMETILOLPROPANO	0.0	11.3	0.0	58.1
CHDA	0.0	72.9	0.0	0.0
ANHÍDRIDO TRIMELITICO	0.0	15.7	0.0	76.2
ÁCIDO ISOFTALICO	721.4	627.9	728.2	593.1
TRIBUTILAMINA	0.0	4.9	0.0	4.9
BETP	0.3	0.0	0.0	0.0
PRODUCCIÓN	1000	1000	1000	1000
Peso molecular promedio de número	2363	2098	1603	2846
Peso molecular promedio de peso	6245	7645	4226	15128
Funcionalidad (F)	1.5	1.9	1.4	1.5
Número de acidez (AN)	35	50	50	28.8
Viscosidad a 200°C mPa.s	2000	1800	1280	2420
Transición vítrea (Tg °C)	61	52	59	59
Número de hidroxilo (OHV)	4.5	5.4	6.2	62.1

TABLA 2 % por mol

	Ejemplo 1	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Comparativo
NEOPENTILGLICOL	100	92.5	100	90.0
1.6 HEXANODIOL	0.0	5.4	0.0	0.0
TRIMETILOLPROPANO	0.0	2.2	0.0	10.0
CHDA	0.0	9.9	0.0	0.0
ANHÍDRIDO TRIMELITICO	0.0	1.9	0.0	10.0
ÁCIDO ISOFTALICO	100	88.2	100	90.0

La composición de los revestimientos de polvo se reportó en la tabla 3, el proceso de curado del revestimiento único se realizó a una temperatura de objeto de 200 °C*10'

TABLA 3

5		PC 1	PC 2	CPC 1
	Ejemplo 1	86.0		92.8
	Ejemplo 4		81.4	
	2 metilimidazol			0.2
	BETP	0.75	0.74	
	TGIC			7.0
	Primid XL 552	2.1	2.8	
	Ejemplo 3	11.2	15.1	
	MODAFLOW® P 6000	1.8	1.8	1.8
	BENZOINA	1.0	1.0	1.0
10	Negro de humo	2.0	2.0	2.0
	Total	104.8	104.8	104.8
	Proporción equivalente de Carboxi/glicidil + hidroxialquilamida))	50/50	50/50	
	Proporción equivalente de carboxi/triglicidilo			46/54
15	Proporción equivalente de glicidilo/hidroxialquilamida	55/45	55/45	

El 2-metil-imidazol es de la empresa Aalchem bajo el nombre comercial de AHA 6312.

El TGIC es triglicencilisocianurato es de la empresa Niutang bajo el nombre comercial de Nuitang TGIC-G.

20 La benzoina es de la empresa Akros Organics.

El negro de carbón es de la empresa Cabot bajo el nombre comercial de perlas negras 800.

Las características de pintura para los revestimientos acabados obtenidos a partir de un aglutinante
25 de acuerdo con la invención (PC1, PC2) y las referencias (CPC

1) se proporcionan en la tabla 4.

TABLA 4

Hilera			PC 1	PC 2	CPC 1
1	Tiempo de gelificación (seg)	DIN 55990 parte 8	30	44	47
2	Flujo de placa inclinada (mm)	PCI #7	29	36	46
3	Suavidad @ 100 μ m	PCI #20	5-6	4	6
4	Brillo (unidades): 60°/20°	ASTM D523	95/76	97/83	91/62
5	DOI	ASTM D523	35.5	45	25.1
6	Resistencia de impacto directo/indirecto	ASTM D2794	0/0	60/100	20/20
7	Flexibilidad	ASTM D522	0.8	0.125	0.125
8	Resistencia química	PCI #8	Paso (4)	Paso (4)	Paso (4)
9	Cobertura de borde (67.5V, 80 k Ω)	ASTM D5162	2.5	2.5	0

Hilera 1: indica el tiempo de gelificación medido a 200 °C.

Hilera 2: indica el flujo de la placa en mm medido a 180 °C de revestimiento de polvo: The Complete Finisher's Handbook página 451, 4ª edición publicada por The Powder Coating Institute, 2012.

Hilera 3: indica la evaluación visual sobre un espesor de 100 μ m, donde el número 10 representa un revestimiento de alto brillo muy liso y el número 1 representa un revestimiento de cáscara de cáscara fuerte con un valor de brillo de 60° reducido: del revestimiento de polvo: The Complete Finisher's Handbook página 452-453, 4th ed., publicado por The Powder Coating Institute, 2012.

Hilera 4: indica el brillo de los revestimientos de polvo a 60° y 20° de acuerdo con el método ASTM D523.

Hilera 5: indica la distinción de la imagen (DOI) de acuerdo con el método ASTM D523: donde un valor más alto
5 corresponde con una buena apariencia del revestimiento.

Hilera 6: indica la resistencia al impacto directa/indirecta de acuerdo con el método ASTM D2794. El mayor impacto que no agrieta o fisura el revestimiento se registra en kg. Cm.

10 Hilera 7: indica el recorte Erichsen de acuerdo con el método ASTM D522.

Hilera 8: indica la resistencia a MEK que se mide en 100 µm, que corresponde con la apariencia de la superficie de la película curada (1 = deficiente a 4 = excelente) después de
15 50 movimientos de frotamiento de dos pliegues (a y de) con una almohadilla de algodón impregnada con MEK perjudicial y afectivo, de revestimiento de polvo: The Complete Finisher 's Handbook páginas 484-485, 4th ed., publicado por The Powder Coating Institute, 2012.

20 Hilera 9: indica la cobertura de borde usando el método de prueba de esponja medido de acuerdo con el método ASTM D5162 que se describe con anterioridad.

En consecuencia, los polvos de la invención (PC1 y PC2) producen revestimientos de capa única con muy buena
25 cobertura de borde si se compara con la referencia basada en

la misma resina del ejemplo 1, aunque combinados con el TGIC (Tris-glicidilo-isocianurato) en lugar de la resina acrílica B que contiene glicidilo y β -hidroxialquilamida D.

Con el propósito de comprender el efecto del %
5 diferente de catalizador de curado sobre los resultados de la prueba de esponja, se preparó el PC1 y PC2 con una cantidad adicional de BETP que fluctúa de 0-1 %, por medio de lo cual, el PC3 es PC1 con 0.5 % de BETP y el PC4 es PC1 con 1 % de BETP en lugar de 0.75 % y por medio de lo cual, el PC5 es PC2 con
10 0.35% de BETP y el PC6 es PC2 con 0.5 % de BETP en lugar de 0.75 % y el CPC 3 es PC2 sin BETP y los resultados después del proceso de curado a 180 °C durante 15 minutos objeto se reportaron en las tablas 5 y 6.

TABLA 5

15			CPC2	PC3	PC1	PC4
	Adición de BETP %		0	0.5	0.75	1.0
	Tiempo de gelificación a 200°C (seg)	DIN 55990 parte 8	54	37	29	27
	Flujo de placa inclinada (mm)	PCI #7	41	33	29	27
	Suavidad @ 100µm	PCI #20	6	6	6	4-5
20	Brillo (unidades): 60°/20°	ASTM D523	96/94	98/83	97/79	95/72
	DOI	ASTM D523	64.6	44.1	35.5	30.5
	Flexibilidad	ASTM D522	0.167	0.8	0.8	0.167
	Cobertura de borde (67.5V, 80 kΩ)	ASTM D5162	1.5	2	2.5	2

TABLA 6

		CPC 3	PC5	PC6	PC2
Adición de BETP %		0	0.35	0.5	0.75
Tiempo de gelificación a 200°C (seg)	DIN 55990 parte 8	55	48	46	44
Flujo de placa inclinada(mm)	PCI #7	50	45	43	36
Suavidad @ 100µm	PCI #20	6	5	5	4
Brillo (unidades): 60°/20°	ASTM D523	97/90	97/88	97/85	97/83
DOI	ASTM D523	54.9	47.4	44.5	45
Resistencia de impacto	ASTM D2794	120/160	100/140	80/120	60/100
Flexibilidad	ASTM D522	0.167	0.167	0.167	0.125
Cobertura de borde (67.5V, 80 kΩ)	ASTM D5162	1.0	2	2.5	2

Con base en los resultados reportados en las tablas 5 y 6, se encontró sorprendentemente que los revestimientos de polvo necesitan contener al menos 0.35 % de BETP para cumplir con la clasificación requerida de cobertura de borde, mientras que el CPC2 y el CPC3, que no tienen BETP, tienen una cobertura de borde deficiente.

TABLA 7

		PC2	PC2	PC2
Temperatura de curado		200°C*10'	180°C*10	180°C*15'
Tiempo de gelificación a 200°C (seg)	DIN 55990 parte 8	44	44	44
Flujo de placa inclinada(mm)	PCI #7	36	36	36
Suavidad @ 100µm	PCI #20	4	4	4
Brillo (unidades): 60°/20°	ASTM D523	97/86	97/79	97/83
DOI	ASTM D523	47.1	36.6	45
Resistencia de impacto	ASTM D2794	60/120	40/60	60/100
Flexibilidad	ASTM D522	0.125	0.125	0.125
Resistencia química	PCI #8	Paso (4)	Paso (4)	Paso (4)
Cobertura de borde (67.5V, 80 kΩ)	ASTM D5162	2	2.5	2.5

Cuando se probó en tiempos y temperaturas diferentes, el PC2 demuestra que proporciona una cobertura de borde muy buena entre 180-200 °C y es curado durante 10 y 15 minutos.

- 5 Se han realizado pruebas adicionales verificando el efecto del % de los pigmentos en base a los revestimientos de polvo en negro y en blanco reportados en la tabla 8.

TABLA 8

		PC2	PC7
10	Ejemplo 4	81.37	81.37
	BETP	0.74	0.74
	Primid XL 552	2.81	2.81
	Ejemplo 3	15.07	15.07
	MODAFLOW® P 6000	1.80	1.80
15	BENZOINA	1.00	1.00
	Negro de humo	2.00	
	Dióxido de titanio KRONOS TR 2160		35.16
	Total	104.8	138.0

- 20 Como se reportó en la tabla 9, esto no tiene efecto sobre la clasificación sobresaliente de cobertura de borde. Este resultado se combinó con la misma buena suavidad de flexibilidad y resistencia química.

TABLA 9

		PC2	PC7
	Tiempo de gelificación (seg)	DIN 55990 parte 8	44 33
	Flujo de placa inclinada(mm)	PCI #7	36 30
	Suavidad @ 100µm	PCI #20	4 4
5	Brillo (unidades): 60°/20°	ASTM D523	97/83 96/69
	DOI	ASTM D523	45 26.5
	Resistencia de impacto	ASTM D2794	60/100 20/60
	Flexibilidad	ASTM D522	0.125 0.125
	Resistencia química	PCI #8	Paso (4) Paso (4)
	Cobertura de borde (67.5V, 80 kΩ)	ASTM D5162	2.5 2.5
	Cobertura de esquina %	ASTM D2967-7	21
10	Resistencia de corrosión de borde mm	ASTM B117, ASTM D1654	0.5

A partir de los resultados de prueba en el PC2, también se confirma que la cobertura de borde que se mide con el método ASTM D5162 representa una buena predicción de la cobertura de esquina que se mide de acuerdo con el método ASTM D2967-7, donde se reconoce que se consigue una buena cobertura de esquina cuando el % de espesor en la esquina de la barra sea al menos de 15% del espesor medido en la superficie plana de la barra. De manera adicional, después de la prueba de resistencia de rociado de sal de 500 horas con base en el método ASTM B117 evaluado de acuerdo con el procedimiento C del método ASTM D1654, el incremento de la fluencia realizada en el borde de PC2 es solo de 0.5 mm, cuando se reconoció que ya se consiguió una buena resistencia a la corrosión con menos de 20 mm de incremento de fluencia y, en el mejor caso, menor de 5 mm.

El poliéster del ejemplo 5 de la tabla 1 se probó en los revestimientos de polvo blanco si se compara con el poliéster del ejemplo 4 y en el revestimiento de polvo con el poliéster comparativo.

5 **TABLA 10**

10

	PC7	PC8	PC Comparativo
Ejemplo 4	81.37		
Ejemplo5		81.37	
Comparativo			90.20
BETP	0.74	0.75	0.42
Primid XL 552	2.81	2.81	1.47
Ejemplo 3	15.07	15.07	7.92
MODAFLOW® P 6000	1.80	1.89	1.8
BENZOINA	1.00	1.00	1.0
Dióxido de titanio KRONOS TR 2160	35.16	35.16	35.2
Total	138.0	138.1	138

TABLA 11

15

20

		PC7	PC8	Comparativo
Tiempo de gelificación a 200°C (seg)	DIN 55990 parte 8	33	32	30
Flujo de placa inclinada (mm)	PCI #7	30	29	40
Suavidad @ 100µm	PCI #20	4	5	4
Brillo (unidades): 60°/20°	ASTM D523	96/69	92/58	91/52
DOI	ASTM D523	26.5	18.4	13.4
Flexibilidad	ASTM D522	0.125	0.625	0.625
Resistencia química	PCI #8	Paso (4)	Paso (3)	Paso (3)
Cobertura de borde (67.5V, 80 kΩ)	ASTM D5162	2.5	2.5	1

A partir de la tabla 11, se muestra incluso que, si es incrementada la Tg en comparación con el ejemplo 4, el revestimiento de polvo con base en el poliéster del ejemplo 5 muestra una cobertura sobresaliente de borde. Además, en la

tabla 11 se muestra que es mucho menor la cobertura de borde del ejemplo comparativo donde el valor de OH es mayor de 50, si se compara con los otros revestimientos. Además, la distinción de la imagen (DOI) es la más baja de todas.

5 **TABLA 12**

10

	PC7	PC9
Ejemplo 4	81.4	81.4
BETP	0.75	0.74
Primid XL 552	2.8	2.8
Ejemplo 3	15.1	0.0
Ejemplo2	0	15.1
MODAFLOW® P 6000	1.8	1.8
BENZOINA	1.0	1.0
Dióxido de titanio KRONOS TR 2160	35.2	35.2
Total	138	138

15

En las tablas 12 y 13 se reportó la comparación entre 2 resinas acrílicas diferentes que contienen glicidilo, donde el revestimiento de polvo basado en la resina acrílica que contiene glicidilo del ejemplo 2 también es capaz de proporcionar una buena cobertura de borde.

TABLA 13

20

		PC7	PC9
Tiempo de gelificación (seg)	DIN 55990 parte 8	33	27
Flujo de placa inclinada (mm)	PCI #7	30	27
Suavidad @ 100µm	PCI #20	4	3
Brillo (unidades): 60°/20°	ASTM D523	96/69	95/64
DOI	ASTM D5239	26.5	20.7
Flexibilidad	ASTM D522	0.125	0.625
Resistencia química	PCI #8	Paso (4)	Paso (4)
Cobertura de borde (67.5V, 80 kΩ)	ASTM D5162	2.5	2.5

25

Se mezclaron en seco 1507 partes de resina acrílica GMA del ejemplo 3 en una bolsa con 74 partes de BETP y luego se homogeneizaron en la fusión a una temperatura de extrusión de alrededor de 90 °C con una velocidad de 600 rpm, después
5 son enfriadas y molidas (ejemplo 8).

TABLA 14

10

	PC7	PC10
Ejemplo 4	81.37	81.37
BETP	0.74	
Primid XL 552	2.81	2.81
Ejemplo3	15.07	
Ejemplo 8		15.81
MODAFLOW® P 6000	1.80	1.80
BENZOINA	1.00	1.00
Dióxido de titanio KRONOS TR 2160	35.20	35.20
Total	138.0	138.0

TABLA 15

15

20

		PC7	PC10
Tiempo de gelificación (seg)	DIN 55990- parte 8	33	41
Flujo de placa inclinada(mm)	PCI #7	30	34
Suavidad @ 100µm	PCI #20	4	4
Brillo (unidades): 60°/20°	ASTM D523	96/69	95/72
DOI	ASTM D523	26.5	30
Resistencia de impacto	ASTM D2794	20/60	40/60
Flexibilidad	ASTM D522	0.125	0.125
Cobertura de borde (67.5V, 80 kΩ)	ASTM D5162	2.5	2.5

En la tabla 15 se muestra que el catalizador de mezclado C y la resina acrílica B en un extrusor que forman
25 una mezcla de BC están proporcionando una composición con un

mejor flujo y un revestimiento con mejor resistencia al impacto si se compara con el mezclado del poliéster A, la resina acrílica B y el catalizador C durante la extrusión.

Se hace constar que con relación a esta fecha el mejor
5 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.

10

15

20

25