



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 557**

51 Int. Cl.:
C08G 63/48 (2006.01)
C08G 63/20 (2006.01)
C09D 167/08 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07764912 .7**
96 Fecha de presentación : **28.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2035477**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.03.2009**

54 Título: **Revestimientos en polvo y usos de los mismos.**

30 Prioridad: **30.06.2006 EP 06013596**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2011

73 Titular/es: **DSM IP Assets B.V.**
Het Overloon 1
6411 Te Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Urmanova, Antonia;**
Van Den Berg Jeths, Robert;
Buijsen, Paulus, Franciscus, Anna;
Schutte, Marcellinus, Hermanus, Johannes y
Beetsma, Jochum

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 366 557 T3

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

DESCRIPCIÓN

Revestimientos en polvo y usos de los mismos

5 Esta invención se refiere al uso de una composición aglutinante para mejorar la resistencia a la corrosión de un revestimiento. Los aglutinantes de la presente invención comprenden poliéster ramificado, con funcionalidad ácido, y reticulante. La invención se refiere, además, a un poliéster ramificado, a una composición de revestimiento en polvo que comprende la composición de aglutinante, a sustratos revestidos con la composición de revestimiento en polvo y al revestimiento curado.

10 El documento US 2006/084001 A1 describe una resina de poliéster para un tóner, en donde un componente ácido del poliéster comprende (1) colofonia desproporcionada y (2) ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, un componente alcohol del poliéster que comprende (3) éster glicídico de un ácido graso terciario y (4) un diol alifático que contiene de 2 a 10 átomos de carbono, y un componente reticulante del poliéster que comprende un ácido policarboxílico que tiene tres o más grupos carboxilo y/o un poliol que tiene tres o más grupos hidroxilo, siendo la relación molar del componente ácido (1) al componente ácido (2), (1)/(2), de 0,2 a 0,6, y siendo la relación molar del componente alcohol (3) al componente alcohol (4), (3)/(4), de 0,05 a 0,4.

15 El documento US 6114489 A describe composiciones de revestimiento en polvo que contienen polímeros hiper-ramificados reactivos, preferiblemente poliésteres hiper-ramificados que tienen grupos hidroxilo, carboxi, epoxi e isocianato terminales.

20 El documento US 2004/067430 A1 describe una resina aglutinante para un tóner que comprende un componente poliéster con una estructura específica que no es soluble en tetrahidrofurano, y un componente poliéster con una estructura ramificada específica que es soluble en tetrahidrofurano.

25 El documento EP 1542084 A1 describe una resina aglutinante para un tóner, obtenida al utilizar un catalizador que contiene titanio o germanio, preferiblemente que comprende la estructura derivada de alcoholes ramificados o alicíclicos, y que comprende la estructura derivada de ácido tereftálico en calidad del componente ácido, que representa más de o es igual a 60% en moles con respecto al número de moles de todos los componentes ácidos, y un tóner utilizando el mismo.

30 El documento US 2876135 describe una composición de revestimiento que comprende un disolvente que tiene disueltos en el mismo de 60 por ciento a 80 por ciento en peso de los componentes resinosos de una resina alquídica, corta en aceite, que tiene un índice de acidez de aproximadamente 35 a 50, de 20 por ciento a 40 por ciento en peso de los componentes resinosos de una resina vinílica que comprende un copolímero de un haluro de vinilo y un éster vinílico de un ácido monocarboxílico alifático saturado, y de 5 por ciento a 15 por ciento en peso de los componentes resinosos, de un producto de condensación resinoso de amina-aldehído.

35 El documento WO 2004/058892 A1 describe una dispersión de poliéster y polímero alquídico que comprende polímeros con enlaces éster en la cadena principal, en donde al menos una parte de los enlaces éster en la cadena principal se forman a partir de grupos hidroxilo secundarios y/o terciarios.

40 Con la implementación de Reglamentos de compuestos orgánicos volátiles (VOC – siglas en inglés) más estrictos, existe una necesidad creciente de composiciones de revestimiento que den lugar a un bajo contenido en VOC tal como composiciones de revestimiento en polvo. Sin embargo, los actuales sistemas de revestimiento en polvo se enfrentan a inconvenientes, particularmente cuando se aplican a sustratos metálicos.

45 Sistemas en polvo epoxi puros son conocidos por sus propiedades protectoras y la excelente resistencia química y frente a la corrosión. Desgraciadamente, también adolecen de una carencia de resistencia a la intemperie y una decoloración bajo exposición a la luz UV. Revestimientos de TGIC/poliéster son muy populares, debido a que tienen un comportamiento general bueno, incluso a pesar de que su flexibilidad y resistencia a la corrosión es peor que la de sistemas epoxi. Sin embargo, TGIC es mutagénico, y se sospecha que epoxi de bisfenol-A es carcinógeno. Por lo tanto, los fabricantes y consumidores de pinturas están investigando alternativas para sustituir este tipo de componentes en los revestimientos en polvo.

50 Una alternativa, principalmente utilizada para aplicaciones al aire libre, son los sistemas de β-hidroxi-alquilamida (similares a Primid®). Los sistemas de β-hidroxi-alquilamida tienen una buena resistencia a la intemperie, pero padecen, en comparación con los revestimientos en polvo que contienen epoxi, con respecto a la corrosión y a la resistencia química, un límite de desgasificación, blanqueo, humedad y resistencia al agua en ebullición. Debido a su bajo límite de desgasificación, habitualmente este revestimiento no puede ser aplicado en una capa gruesa (mayor que 100 μm). Además de ello, debido a la carencia de catalizadores de curado conocidos, no permiten un buen control frente a la velocidad de curado por parte de una temperatura de curado dada (propiedades anti-goteo).

55 La velocidad de reacción de los revestimientos en polvo epoxi se puede controlar variando la cantidad de catalizador de curado. Los catalizadores más comunes son sales de amonio cuaternario (QAS – siglas en inglés) y sales de

5 fosfonio cuaternario (QPS – siglas en inglés). Después de haber finalizado el proceso de curado, el catalizador curado permanece en el revestimiento. Desgraciadamente, compuestos iónicos solubles en agua tales como QAS y QPS pueden participar en reacciones electroquímicas y de intercambio de iones en el entorno húmedo. Por lo tanto, su presencia puede potenciar los procesos que provocan la corrosión del sustrato y compromete a las propiedades protectoras del revestimiento.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un aglutinante, adecuado para uso en composiciones de revestimiento en polvo, en donde el aglutinante proporciona al revestimiento una resistencia mejorada a la corrosión.

10 Una primera realización de la invención proporciona un aglutinante que comprende reticulante y poliéster ácido-funcional, ramificado y parcialmente desfuncionalizado, basado en:

- 15 a. al menos un componente multifuncional;
- b. al menos un componente difuncional que es reactivo hacia un grupo funcional en el componente multifuncional; y
- c. al menos un componente monofuncional;

20 en donde el poliéster tiene una temperatura de transición vítrea de 40°C o mayor. Preferiblemente, el componente monofuncional comprende un ácido graso. Preferiblemente, al menos uno de los componentes del poliéster comprende grupos reactivos secundarios o terciarios.

Una realización adicional de la invención comprende un poliéster ácido-funcional, ramificado y parcialmente desfuncionalizado, basado en:

- 25 a. al menos un componente multifuncional que es carboxilo-funcional, hidroxilo-funcional o carboxilo- e hidroxilo-funcional;
- b. al menos un componente difuncional que es reactivo hacia un grupo funcional en el componente multifuncional; y
- 30 c. al menos un ácido graso;

en donde el poliéster tiene una temperatura de transición vítrea de 40°C o mayor.

Una realización adicional de la invención comprende un poliéster ácido-funcional, ramificado y parcialmente desfuncionalizado, basado en:

- 35 a. al menos un componente multifuncional que es carboxilo-funcional, hidroxilo-funcional o carboxilo- e hidroxilo-funcional;
- b. al menos un componente difuncional que es reactivo hacia un grupo funcional en el componente multifuncional; y
- 40 c. al menos un componente monofuncional;

en donde el poliéster tiene una temperatura de transición vítrea de 40°C o mayor y al menos uno de los componentes del poliéster comprende grupos reactivos secundarios o terciarios.

45 Preferiblemente, al menos el 50% en moles de los grupos derivados del ácido en los poliésteres de esta memoria proceden de un ácido aromático.

50 Tal como se utiliza en esta memoria, el término “aglutinante” se refiere a la combinación de una resina con un reticulante separado. Por reticulantes separados se quieren dar a entender que el reticulante es químicamente distinto de la resina. Está dentro del alcance de la invención utilizar más de una resina y/o más de un reticulante en el aglutinante. Preferiblemente, al menos un reticulante es reactivo con poliésteres ácido funcionales. Por componente multifuncional se quiere dar a entender un componente que tiene una funcionalidad de tres o superior.

55 Cuando se utilizan en un revestimiento en polvo, se ha encontrado que los aglutinantes de la presente invención proporcionan una mejora sorprendente en las propiedades de resistencia a la corrosión de dicho revestimiento.

60 Sorprendentemente, se encontró que el utilizar un ácido graso en calidad de componente monofuncional es ventajoso debido a que aumenta la hidrofobicidad y las propiedades de barrera del revestimiento. Otras ventajas incluyen una humectación y adherencia mejoradas al sustrato debido a baja tensión superficial del poliéster modificado con ácidos grasos.

65 Sorprendentemente, se encontró que el uso de ácido benzoico o ácido aromático sustituido como parte del componente monofuncional en el poliéster puede ayudar a evitar el goteo cuando se necesitan películas más gruesas sin comprometer el límite de desgasificación cuando se utiliza β-hidroxi-alquilamida en calidad de reticulante. Sustratos con revestimientos gruesos tienen una mejor protección y mejores propiedades de barrera, especialmente bajo condiciones severas tales como, por ejemplo, en un entorno marino. Se pueden utilizar

combinaciones de ácido graso y ácido benzoico en calidad de un componente monofuncional para obtener la excelente resistencia a la corrosión en capas más gruesas.

5 Un poliéster se prepara, generalmente, mediante la reacción entre un ácido o un derivado de ácido y un alcohol. Esta reacción se denomina esterificación. Para obtener una cadena de poliéster, es necesario utilizar al menos componentes de partida difuncionales. La combinación de un ácido difuncional con un alcohol difuncional conducirá a la formación de un poliéster lineal. Generalmente, cuando al menos uno de los componentes es multifuncional, se obtendrá un poliéster ramificado.

10 Para el poliéster de acuerdo con la invención, es necesario utilizar al menos un componente multifuncional, al menos un componente difuncional y al menos un componente monofuncional. En determinadas realizaciones, el ácido se elige en calidad del componente multifuncional, mientras que en otras realizaciones el alcohol se elige como el componente multifuncional. El experto en la técnica comprenderá que también es posible utilizar combinaciones de ácidos y alcoholes. Tal como se utiliza en esta memoria, combinación puede significar sustancias que tienen diferentes naturalezas químicas y/o diferentes funcionalidades. Así, es posible utilizar, por ejemplo, una combinación de dos o más ácidos o alcoholes diferentes con la misma funcionalidad. Sin embargo, también es posible combinar al menos un ácido o alcohol difuncional con al menos un ácido o alcohol multifuncional.

20 La elección de los componentes de partida puede determinar las propiedades del poliéster obtenido. Ejemplos de propiedades que se ven afectadas por la elección de los componentes de partida incluyen propiedades mecánicas (tal como resistencia al impacto), flexibilidad, durabilidad al aire libre, resistencia química, resistencia al agua en ebullición, resistencia al aerosol de sal, temperatura de transición vítrea y estabilidad al polvo. Otro parámetro importante en la reacción de esterificación es la relación entre el ácido o derivado de ácido y el alcohol. Esta reacción determina, entre otras cosas, el carácter del poliéster de modo que sea ácido-funcional o hidroxilo-funcional, el índice de acidez, el peso molecular y la funcionalidad del poliéster.

30 Tal como se utiliza en esta memoria, en los casos en que se menciona un "ácido" como componente en la reacción de esterificación, se entenderá que también se pueden utilizar derivados de ácido. Por derivados de ácido se quiere dar a entender los componentes que reaccionan en la reacción de esterificación de un modo equiparable al que lo haría el ácido. Ejemplos de derivados de ácido adecuados incluyen anhídrido de ácido, cloruro de ácido o ésteres alquílicos inferiores de los ácidos. Por éster alquílico inferior se quiere dar a entender un éster alquílico C₁-C₅ lineal o ramificado. Se prefiere utilizar el ácido o el anhídrido de ácido.

35 En la preparación del poliéster ácido-funcional ramificado y parcialmente desfuncionalizado de acuerdo con la invención, preferiblemente al menos el 50% en moles de los grupos derivados de ácido proceden de un ácido aromático. El resto de los grupos derivados de ácido pueden proceder, por ejemplo, de un ácido alifático o un ácido ciclo-alifático lineal o ramificado. Se prefiere tener al menos el 75% en moles, más preferiblemente el 85% y, lo más preferiblemente, el 95% de los grupos derivados de ácido que procedan de un ácido aromático.

40 Ejemplos de ácidos aromáticos difuncionales adecuados para uso en esta memoria incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-dicarboxílico, ácido tereftálico, ácido 3,6-dicloroftálico, ácido tetracloroftálico y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, ácido isoftálico, ácido tereftálico, sus anhídridos y combinaciones de los mismos.

45 El componente multifuncional utilizado para preparar el poliéster de acuerdo con la invención es carboxilo-funcional, hidroxilo-funcional o carboxilo- e hidroxilo-funcional. Se prefiere tener un tipo de grupos funcionales en el componente multifuncional, así, tener solamente grupos carboxilo-funcionales o hidroxilo-funcionales. Ejemplos de ácidos aromáticos multifuncionales adecuados incluyen ácido trimelítico, ácido piromelítico, sus anhídridos y combinaciones de los mismos.

50 Ejemplos de ácidos adecuados para uso próximo al ácido aromático incluyen ácido ciclohexanodicarboxílico (CHDA – siglas en inglés), ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido hexacloro-tetrahidroftálico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decano-dicarboxílico, ácido hidroxiesteárico, ácido adípico, ácido succínico y ácido maleico, sus anhídridos y combinaciones de los mismos. Se prefieren CHDA, ácido hidroxiesteárico, ácido adípico, ácido succínico, ácido maleico, sus anhídridos y combinaciones de los mismos.

55 Los alcoholes que se utilizan en la síntesis del poliéster ácido-funcional ramificado y parcialmente desfuncionalizado de acuerdo con la invención son al menos difuncionales. Los alcoholes a utilizar en el poliéster de acuerdo con la invención pueden tener un carácter variable, así, por ejemplo, se pueden utilizar alcoholes alifáticos, pero también alcoholes aromáticos o cicloalifáticos, o combinaciones de los mismos. Se pueden utilizar alcoholes tanto lineales como ramificados. Ejemplos de alcoholes difuncionales adecuados incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (= neopentilglicol), 2,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-[bis-(4-hidroxi-ciclohexil)-propano, 1,4-dimetilol-ciclohexano, dietilenglicol y dipropilenglicol, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de alcoholes multifuncionales incluyen glicerol, hexanotriol, pentaeritrol, sorbitol, trimetilol-etano (TME), ditrimetilopropano, trimetilopropano (TMP) y combinaciones de los mismos. Se prefieren glicerol, TME, TMP y combinaciones de los mismos.

- Dependiendo de la realización, el componente monofuncional en el presente poliéster puede ser tanto un ácido o derivado de ácido según se define antes como un alcohol. Preferiblemente, se trata de un ácido o derivado de ácido. Preferiblemente, el componente monofuncional se selecciona de ácido benzoico, ácidos benzoicos sustituidos, ácido cinámico, ácido aromático alifáticamente insaturado, sustituido, ácidos grasos y combinaciones de los mismos.
- 5 Ejemplos de ácidos aromáticos monofuncionales adecuados incluyen ácido benzoico, ácido terc.-butilbenzoico, ácido naftalen-carboxílico y combinaciones de los mismos. Ejemplos de ácidos alifáticos monofuncionales incluyen todos los ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales y/o ramificados con 1-36 átomos de carbono, por ejemplo ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido 2-etilhexano-carboxílico, ácido versático, ácido láurico y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el ácido alifático monofuncional está saturado.
- 10 Ejemplos de alcoholes monofuncionales incluyen octanol, butanol, 2-etil-hexanol, alcohol isodecílico, ciclohexanol, pentanol, hexanol, alcohol bencílico y combinaciones de los mismos.
- 15 Preferiblemente, el componente monofuncional es reactivo hacia un grupo funcional en el componente multifuncional.
- El poliéster obtenido al hacer reaccionar los componentes requeridos en las cantidades requeridas es un poliéster ácido-funcional. Por poliéster ácido-funcional se quiere dar a entender aquí y en lo que sigue un poliéster que tiene un índice de acidez esencialmente mayor que el índice de hidroxilo. Preferiblemente, el índice de acidez es al menos el doble del índice de hidroxilo. Preferiblemente, el índice de hidroxilo es menos del 25% del índice de acidez, más preferiblemente el índice de hidroxilo es menos del 10% del índice de acidez. El índice de acidez del poliéster de acuerdo con la invención se encontrará, generalmente, entre 5 y 300 mg de KOH/g de resina, preferiblemente entre 15 y 250. Resulta claro que en todos los casos el índice de hidroxilo es menor que el índice de acidez, ya que, de lo contrario, no se obtiene un poliéster ácido-funcional.
- 20 La cantidad de grupos ácido se determina por la titulación de los grupos ácido/anhidrido mediante KOH. La cantidad de grupos ácido se expresa como el índice de acidez (IA) en mg de KOH/g de poliéster. La cantidad de grupos hidroxilo se determina por la titulación de los grupos hidroxilo con anhídrido acético y la retrotitulación con KOH. La cantidad de grupos hidroxilo se expresa como el índice de hidroxilo (índice OH, IOH) en mg de KOH utilizado por g de poliéster.
- 25 El poliéster de acuerdo con la invención es preferiblemente un poliéster amorfo. Por "amorfo" se quiere dar a entender que el poliéster no muestra un pico de fusión tras cristalización, nítidamente definido en un segundo barrido por DSC a una tasa de 5°C/min. Generalmente, un polímero amorfo y/o composición polímera amorfa se caracteriza por un alto grado de transparencia (claridad) y una carencia de un punto de fusión nítidamente definido.
- 30 Preferiblemente, la cantidad de cristalinidad calculada a partir de la medición por DSC es menor que el 10%, preferiblemente menor que el 5% y, más preferiblemente, menor que el 1%.
- 35 La temperatura de transición vítrea (Tg) del poliéster de acuerdo con la invención es 40°C o mayor. Preferiblemente, la Tg es mayor que 45°C o mayor, más preferiblemente la Tg es 50°C o mayor. Generalmente, cuanto mayor sea la Tg, tanto mejor será la estabilidad del polvo. Adicionalmente, es ventajosa una Tg elevada, ya que conduce a una dureza incrementada del revestimiento final cuando se utilizan resinas con una Tg elevada. La Tg se puede medir mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una tasa de barrido de 5°C/min. La Tg se puede variar mediante la elección y relación de los componentes separados y, así, se puede adaptar a las necesidades.
- 40 Sorprendentemente, se ha encontrado que es ventajoso utilizar componentes con grupos funcionales secundarios y terciarios. Los grupos funcionales secundarios y los grupos funcionales terciarios son menos reactivos en comparación con los grupos primarios y, así, más resistentes al proceso de descomposición principal de los poliésteres - hidrólisis.
- 45 La actual invención muestra una mejora sorprendente cuando en calidad de reticulante se utiliza β-hidroxi-alquilamida. Los revestimientos en polvo con contenido en epoxi pueden también mejorarse cuando se utiliza un poliéster ramificado y parcialmente desfuncionalizado de acuerdo con la presente invención.
- 50 Se encontró ventajoso que el componente multifuncional no contuviera una funcionalidad carboxílica terciaria. Para el componente multifuncional se mantienen las mismas preferencias que las descritas para el poliéster anterior.
- 55 El poliéster de acuerdo con la invención se puede utilizar ventajosamente en un aglutinante que comprende un reticulante y este poliéster. Un aglutinante de este tipo tiene buenas propiedades de flexibilidad y de resistencia a la corrosión combinadas.
- 60 En otra realización preferida de la invención, el componente monofuncional es un ácido monocarboxílico alifático.
- Poliésteres utilizados para el revestimiento en polvo para aplicaciones al aire libre tienen habitualmente una funcionalidad teórica (F) entre 2 y 2,5. Esto es debido a que los reticulantes tienen una funcionalidad teórica mayor que 2 (p. ej. TGIC = 3 Primid® = 4). Sin embargo, el utilizar poliésteres con una funcionalidad mayor que 2 puede conducir a un revestimiento con un brillo y aspecto deficientes, un flujo reducido, una mala DOI y, cuando se utiliza
- 65

β -hidroxi-alquilamida, un límite de desgasificación bajo. Habitualmente, la mejora de la resistencia a la corrosión (aerosol de sal) se puede conseguir aumentando la densidad de reticulación del revestimiento. Sin embargo, el incremento de la funcionalidad de la resina puede conducir a unas ciertas desventajas.

- 5 Se ha encontrado que el utilizar un poliéster ácido-funcional ramificado y parcialmente desfuncionalizado, que se basa en:
- a. al menos un componente multifuncional que es carboxilo-funcional, hidroxilo-funcional o carboxilo-
e hidroxilo-funcional;
 - 10 b. al menos un componente difuncional que es reactivo hacia un grupo funcional en el componente multifuncional; y
 - c. al menos un ácido graso en calidad de componente monofuncional;

15 en donde la Tg de 40°C o mayor, mejora las propiedades de resistencia a la corrosión de un revestimiento en polvo. Una ventaja adicional de este poliéster es que puede reducir los problemas con el menor límite de desgasificación y la mayor reactividad de las resinas ramificadas durante la introducción de una reticulación adicional en el revestimiento. Se encontró que era ventajoso que el componente multifuncional no contuviera una funcionalidad carboxílica terciaria.

20 Ácidos grasos son ácidos monofuncionales, difuncionales o mezclas de ácidos monofuncionales y difuncionales con al menos 8 átomos de carbono en la cadena. Preferiblemente, la cadena contiene al menos 12 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena alifática es de 36 átomos de C o menor. Más preferiblemente, de 30 átomos de C o menor. Un intervalo preferido para el número de átomos de carbono es 12-30. Ejemplos de ácidos grasos monofuncionales adecuados incluyen ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido versático, ácido láurico, ácido graso de coco, ácido graso palmítico, ácido graso mirístico, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de sebo y combinaciones de los mismos. Se prefieren ácidos grasos saturados, más preferiblemente ácido esteárico. Preferiblemente, el poliéster comprende 15% en peso o menos, más preferiblemente 10% en peso o menos, e incluso más preferiblemente 5% en peso o menos de ácido graso. Preferiblemente, el poliéster comprende 0,01% en peso o más, más preferiblemente 0,1% en peso o más de ácido graso. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "ácido graso" incluye derivados de ácidos grasos, adecuados para uso en los presentes poliésteres.

30 El poliéster de acuerdo con esta realización de la invención puede utilizarse ventajosamente en un aglutinante que comprende un reticulante y el poliéster. Revestimientos en polvo que comprenden este aglutinante muestran una cierta mejora en la resistencia a la corrosión.

35 En una realización preferida adicional, el componente monofuncional se elige de ácido benzoico y/o ácidos benzoicos sustituidos. Aquí y en lo que sigue, al ácido benzoico y al ácido benzoico sustituido se les aludirá conjuntamente como "ácido benzoico". Se encontró que el uso de ácido benzoico como parte del componente monofuncional en el poliéster puede ayudar a evitar el goteo cuando se necesitan películas más gruesas sin comprometer el índice de desgasificación cuando se utiliza Primid® en calidad de reticulante. Sustratos con revestimientos gruesos tienen mejores propiedades de protección y de barrera, especialmente bajo condiciones severas tales como, por ejemplo, en un entorno marino.

40 Un ejemplo adecuado de ácido benzoico sustituido es ácido butilo terciario-benzoico.

45 El ácido benzoico se puede utilizar solo o en combinación con otros componentes para el componente monofuncional en la síntesis del poliéster. Preferiblemente, al menos el 50% en moles del componente monofuncional está constituido por el ácido benzoico, más preferiblemente al menos el 75%, incluso más preferiblemente el 100% del componente monofuncional es ácido benzoico. El uso de ácidos monofuncionales puede disminuir la funcionalidad total de la resina. Por lo tanto, puede ser necesario añadir una cierta cantidad de componente multifuncional para compensar la pérdida de funcionalidad. Con esta compensación, es posible que se comprometan la reactividad, la flexibilidad, la densidad de reticulación y otras propiedades protectoras del sistema de revestimiento total.

50 En una realización adicional de la invención, el componente monofuncional se elige de ácido cinámico, ácido aromático sustituido, alifáticamente insaturado y combinaciones de los mismos. Aquí y en lo que sigue, al ácido cinámico y al ácido aromático sustituido, alifáticamente insaturado se les aludirá juntos como "ácido cinámico".

55 Se encontró que el uso de ácido cinámico como parte del componente monofuncional en el poliéster de acuerdo con la invención resultaba en una adherencia mejorada del revestimiento al sustrato cuando el revestimiento se derivaba de un aglutinante que comprendía el poliéster.

60 El ácido cinámico puede utilizarse solo o en combinación con otros componentes para el componente monofuncional en la síntesis del poliéster. Preferiblemente, al menos el 50% en moles del componente monofuncional está constituido por el ácido cinámico, más preferiblemente al menos el 75%, incluso más preferiblemente el 100% del componente monofuncional es ácido cinámico. Una ventaja adicional del uso de ácido cinámico demostró ser que el ácido actuaba como un antioxidante integrado. Por lo tanto, revestimientos en polvo de termoendurecibles,

obtenidos a partir de un aglutinante que comprende el ácido cinámico, tienen una resistencia mejorada a UV. En particular, los revestimientos en polvo que comprenden los presentes poliésteres, en donde el ácido cinámico es el componente monofuncional, muestran una resistencia mejorada a UV.

5 La invención no solamente se refiere a los poliésteres según se describe en las diversas realizaciones, también se refiere a aglutinantes que comprenden estos poliésteres y al menos un reticulante. Generalmente, la relación en peso de poliéster:reticulante oscila entre 50:50 y 98:2 y, más preferiblemente, está relación oscila entre 75:25 y 97:3. La selección de la relación depende, por ejemplo, del reticulante seleccionado y de la aplicación final del revestimiento. Preferiblemente, el reticulante es reactivo con poliésteres ácido-funcionales. Preferiblemente, el
10 reticulante es β -hidroxi-alquil-amida.

La preparación de revestimientos en polvo termoendurecibles en general y las reacciones químicas para el curado de revestimientos en polvo para formar revestimientos en polvo curados se describen por T. Misev en Powder Coatings, Chemistry and Technology (1991, John Wiley) en págs. 42-54, págs. 148 y 224-226. Procesos de ensayo se describen las páginas 284-300. Una composición aglutinante para un revestimiento en polvo termoendurecible se define generalmente como la parte resinosa de la composición de revestimiento en polvo que consiste en polímero y reticulante, y generalmente esta composición contiene más del 50% en peso de polímero y menos del 50% en peso de reticulante.
15

20 La invención se refiere también a composiciones de revestimientos en polvo que comprenden el aglutinante de acuerdo con las diversas realizaciones y al menos un aditivo. Ejemplos de aditivos incluyen pigmento, material de carga, agente desgasificante, agente de flujo y/o estabilizador. Pigmentos adecuados incluyen, por ejemplo, pigmentos inorgánicos tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, sulfuro de zinc, óxido de hierro y óxido de cromo, y también pigmentos orgánicos tales como, por ejemplo, compuestos azo. Materiales de carga adecuados incluyen, por ejemplo, óxidos de metales, silicatos, carbonatos y sulfatos. En calidad de estabilizadores se pueden utilizar, por ejemplo, antioxidantes primarios y/o secundarios, estabilizadores de UV tales como quinonas, compuestos fenólicos (impedidos estéricamente), fosfonitos, fosfitos, tioéteres, compuestos HALS (estabilizadores de luz de amina impedida) y aminas aromáticas. Ejemplos de agentes desgasificantes incluyen benzoína y ciclohexano-dimetanol-bisbenzoato. Ejemplos de agentes de flujo incluyen poliacrilatos de alquilo, fluorohidrocarburos y fluidos de silicona.
25
30 Otros aditivos adecuados incluyen, por ejemplo, aditivos para mejorar la tribocarga tales como aminas terciarias estéricamente impedidas que se describen en el documento EP-B-371528.

Composiciones de revestimiento en polvo de acuerdo con la invención se pueden aplicar a un sustrato adecuado de cualquier manera adecuada. Por ejemplo, rociando electrostáticamente la composición de revestimiento en polvo sobre un sustrato conectado a tierra y curando la composición para formar un revestimiento exponiéndolo a calor a una temperatura adecuada durante un período de tiempo suficiente. El polvo aplicado puede ser, por ejemplo, calentado en una estufa de gas, una estufa eléctrica o con ayuda de radiación infrarroja o radiación UV.
35

La invención se refiere, además, a un revestimiento obtenido después del curado de la composición de revestimiento en polvo. Estos revestimientos tienen propiedades muy ventajosas según se describe bajo las diversas realizaciones. Las composiciones de revestimiento en polvo se pueden aplicar a todo tipo de sustratos. Ejemplos de sustratos adecuados incluyen metales, acero (galvanizado), hierro colado, aluminio, otras aleaciones, vidrio, materiales cerámicos, madera, ladrillos y combinaciones de los mismos.
40

45 La invención se refiere también a un sustrato total o parcialmente revestido con una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con la invención.

Ejemplos

50 Ejemplo A

1 mol de trimetilolpropano, 18,338 moles de neopentilglicol, 34,453 moles de ácido tereftálico, 14,812 moles de etilenglicol y 0,01 moles de ácido butilestanoico y 0,01 moles de trisnionilfenil-fosfito se cargaron en un matraz de 10 litros equipado con un agitador, burbujeador de nitrógeno, una unidad de control de la temperatura y un equipo de
55 vidrio para la destilación. La mezcla se calentó lentamente hasta 250°C, al tiempo que el agua se separaba por destilación. Cuando se detuvo la destilación del agua, la mezcla de reacción se enfrió hasta 220° y se añadió 1 mol de ácido esteárico. Después, la mezcla de reacción se calentó hasta 235°C y se aplicó un vacío de mm de Hg. Después de 4 horas de vacío a 235°C, el poliéster obtenido se enfrió hasta 180°C y después se descargó la resina.

60 La composición y los valores teóricamente calculados para el peso molecular y la funcionalidad de los poliésteres y las especificaciones finales de los Ejemplos 1 y 2 se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2
TMP, mol	0,3	0,3
NPG, mol	14,3	13,9
IPA, mol	1,7	1,7
PTA, mol	11,6	11,3
BSA, mol	0,01	0,01
TNPP, mol	0,01	0,01
IPA, mol	1,5	2,0
AA, mol	0,5	*
SA, mol	0,25	0,3
Mw	3610	3520
F COOH	1,8	1,8
F total	2,06	2,01
AV th, mg de KOH/g	28	28
OH th, mg de KOH/g	4	4
AV, mg de KOH/g	28,7	29,3
OH, mg de KOH/g	2,8	3,3
Viscosidad, Pa.s	35,4	41,4
Tg, °C	57,8	60

Las abreviaturas utilizadas son:

- 5 NPG – neopentilglicol
 IPA – ácido isoftálico
 TMP – trimetilolpropano
 PEA – ácido tereftálico purificado
 AA – ácido adípico
 10 SA – ácido esteárico
 BSA – ácido butil-estanoico
 TNPP – trisonilfenil-fosfato
 AV – índice de acidez, mg de KOH/g
 Viscosidad – medida a 160°C, Rheometrics CP 5
 15 Tg – temperatura de transición vítrea
 AV th.- índice de acidez calculado, mg de KOH/g
 OH th – índice de hidroxilo calculado, mg de KOH/g
 Mw – peso molecular
 F COOH – funcionalidad ácido de la resina
 20 F total – la funcionalidad total de la resina (FCOOH + FOH).

Composiciones de pintura en polvo (Tabla 2) se prepararon y revistieron sobre sustratos de la siguiente manera:

- 25 a) Los componentes de la pintura en polvo se mezclaron en seco en una mezcladora y luego se homogeneizaron en masa fundida utilizando una extrusora de dos tornillos PRISM TSE16 PC a una temperatura de extrusión de 120°C y una velocidad de 200 rpm.
 b) El producto extrudido se enfrió y se molió en un molino Alpine. Subsiguientemente, el polvo se tamizó para obtener un tamaño de partícula entre 10 y 90 µm.

- 30 Los polvos, así obtenidos, se depositan mediante pistola pulverizadora corona sobre sustratos de acero laminados en frío R-46. Los paneles se curan en una estufa de aire circulante de 8 minutos a 200°C.

Tabla 2

	PP 1	PP 2
Ejemplo 1	288	
Ejemplo 2		288
Primid XL552	12	12
Kronos 2160	150	150
Resiflow PV5	4,5	4,5
Benzoína	1,25	1,25

Primid XL552 – reticulante de β -hidroalquil-amida marca registrada de EMS.
Kronos 2160 – TiO_2 , marca registrada de Kronos Titan GmbH
Resiflow PV5 – agente de flujo, marca registrada Worlee-Chemie GmbH.

- 5 Adherencia – medida siguiendo la norma DIN 53151
Aerosol de sal – medido siguiendo la norma DIN 53167.

Los revestimientos mostraron una excelente resistencia al aerosol de sal y una buena adherencia.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Aglutinante adecuado para uso en una composición de revestimiento en polvo, que comprende un reticulante y un poliéster ácido-funcional, ramificado y parcialmente desfuncionalizado, basado en:
- a. al menos un componente multifuncional;
 - b. al menos un componente difuncional que es reactivo hacia un grupo funcional en el componente multifuncional; y
 - c. al menos un componente monofuncional;
- 10 en donde el poliéster tiene una temperatura de transición vítrea de 40°C o mayor, en donde la temperatura de transición vítrea se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una tasa de barrido de 5°C/min, en donde el componente monofuncional comprende un ácido graso.
- 15 2.- Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliéster comprende 15% en peso o menos de ácido graso.
- 3.- Aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el componente monofuncional comprende una combinación de ácido graso y ácido benzoico.
- 20 4.- Aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la temperatura de transición vítrea del poliéster es 50°C o mayor.
- 5.- Aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde al menos uno de los componentes del poliéster comprende grupos funcionales secundarios o terciarios.
- 25 6.- Aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde al menos el 50% en moles de los grupos derivados de ácido en el poliéster proceden de un ácido aromático.
- 30 7.- Aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el reticulante es β -hidroxi-alquilamida.
- 8.- Composición de revestimiento en polvo que comprende el aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 y al menos un aditivo.
- 35 9.- Revestimiento, obtenido después de curar una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con la reivindicación 8.
- 40 10.- Sustrato, total o parcialmente revestido con una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con la reivindicación 8.
- 11.- Uso de un aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 o una composición de revestimiento en polvo de acuerdo con la reivindicación 8 para mejorar las propiedades de resistencia a la corrosión de un revestimiento.