

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 753**

51 Int. Cl.:
C08G 18/32 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04817969 .1**
96 Fecha de presentación: **07.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1694735**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54 Título: **ADITIVOS POLÍMEROS PARA RECUBRIMIENTOS EN POLVO.**

30 Prioridad:
16.12.2003 US 737283

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.01.2012

73 Titular/es:
PPG INDUSTRIES OHIO, INC.
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US

72 Inventor/es:
RETSCH, William H. Jr.;
ZIEGLER, Michael J.;
KULFAN, Jackie L.;
AMBROSE, Ronald R. y
KURTZ, Christopher P.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 371 753 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).

DESCRIPCION

Aditivos polímeros para recubrimientos en polvo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a polímeros que comprenden un polímero altamente ramificado al cual están injertados restos lineales, y a recubrimientos en polvo que los comprenden.

Antecedentes de información

En los últimos años, los recubrimientos en polvo se han vuelto cada vez más populares; dado que estos recubrimientos son inherentemente bajos en contenido orgánico volátil (VOC), su uso reduce significativamente las emisiones de aire durante los procedimientos de aplicación y curado.

10 Típicamente, los recubrimientos en polvo se curan mediante el calentamiento del sustrato recubierto a una temperatura elevada, tal como superior a 125°C. Durante el procedimiento de curado, las partículas de polvo se funden y dispersan, y los componentes del recubrimiento en polvo reaccionan. Durante esta fase de curado, puede generarse y emitirse gas. Esta generación de gas, conocida como "desgasificación", puede dar como resultado burbujas, cráteres y otros defectos en el recubrimiento curado. Por ello, es deseable tener recubrimientos en polvo con desgasificación reducida. Igualmente, es deseable el minimizar o reducir las temperaturas a las cuales curan unos recubrimientos en polvo. Esto permite que los recubrimientos en polvo sean usados sobre una amplia diversidad de sustratos, e igualmente dé como resultado una reducción en las necesidades de energía.

Los recubrimientos en polvo pueden ser igualmente difíciles de manipular. Por ello, es igualmente deseable un flujo y/o igualación mejorados cuando se usan recubrimientos en polvo.

Sumario de la invención

La presente invención está dirigida, de manera general, a polímeros que son el producto de reacción de un polímero altamente ramificado y, o bien una lactona o bien una lactama. El polímero altamente ramificado se forma mediante la polimerización por crecimiento en etapas entre un primer monómero polifuncional que tiene un primer grupo funcional y un segundo monómero polifuncional que tiene un segundo grupo funcional; el primer y segundo grupos funcionales reaccionan uno con otro, pero no entre sí. Dependiendo del producto final deseado, pueden usarse diversos monómeros para formar el polímero altamente ramificado.

Los polímeros de la presente invención encuentran aplicación particular como aditivo y/o resinas formadoras de películas para recubrimientos en polvo. Los recubrimientos en polvo que usan las actuales composiciones frecuentemente demostrarán una flexibilidad incrementada y pueden tener dureza incrementada. Igualmente, los recubrimientos en polvo de la presente invención pueden tener características de flujo e igualación mejoradas y gasificación disminuida, en comparación con otros recubrimientos en polvo.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a compuestos que comprenden el producto de reacción de un polímero altamente ramificado que tiene grupos funcionales terminales y una lactona, en el que el polímero altamente ramificado es el producto de reacción de la polimerización por crecimiento en etapas de un primer monómero polifuncional que tiene un primer grupo funcional y un segundo monómero polifuncional que tiene un segundo grupo funcional, en el que el primer y segundo grupos funcionales reaccionan uno con otro, pero no entre sí. El producto de reacción del polímero altamente ramificado y la lactona se le menciona a veces en la presente invención como el "polímero estrella".

La presente invención está dirigida, igualmente, a compuestos que comprenden el producto de reacción de un polímero altamente ramificado que tiene grupos funcionales terminales y una lactama, en el que el polímero altamente ramificado es el producto de reacción de la polimerización por crecimiento en etapas de un primer monómero polifuncional que tiene un primer grupo funcional y un segundo monómero polifuncional que tiene un segundo grupo funcional, en el que el primer y segundo grupos funcionales reaccionan uno con otro, pero no entre sí. El producto de reacción del polímero altamente ramificado y la lactama se le menciona a veces en la presente invención como el "polímero estrella".

Tal como se usa en la presente invención, el término "polímero altamente ramificado", se refiere a un polímero no gelificado que comprende monómeros polifuncionales, en el que al menos uno de los monómeros tiene al menos tres grupos funcionales. Generalmente, los polímeros altamente ramificados presentes contienen una mezcla de unidades de repetición lineales y completamente ramificadas. Esto contrasta con un dendrímero, el cual contiene únicamente unidades de repetición completamente ramificadas sin ninguna unidad de repetición lineal, e igualmente contrasta con los polímeros lineales, los cuales contienen únicamente unidades de repetición lineales sin ninguna ramificación.

Tal como se ha indicado anteriormente, los polímeros altamente ramificados se preparan mediante polimerización por crecimiento en etapas de dos monómeros polifuncionales diferentes. "Polifuncional" tal como se usa en la pre-

sente invención, se refiere generalmente a monómeros que tienen dos o más grupos funcionales; típicamente, los monómeros usados de acuerdo con la presente invención serán di-, tri-, y/o tetrafuncionales, aunque la invención no está limitada a ellos. Los monómeros típicamente usados tendrán únicamente un tipo de funcionalidad; los monómeros pueden contener una o más funcionalidades adicionales, siempre y cuando que esta funcionalidad adicional no interfiera con la formación del polímero altamente ramificado. Pueden usarse diversos monómeros polifuncionales, dependiendo del producto final deseado. Por ejemplo, un alcohol y un ácido carboxílico pueden hacerse reaccionar para formar un poliéster altamente ramificado; una amina y un ácido carboxílico hacerse reaccionar para formar una poliamida altamente ramificada o, si se usa un exceso de amina, una poliamido amina; un isocianato y un alcohol hacerse reaccionar para formar un poliuretano altamente ramificado; y una amina y un isocianato hacerse reaccionar para formar una poliurea altamente ramificada. Se comprenderá que únicamente los polímeros altamente ramificados que tienen grupos amina terminales son adecuados para reacción con la lactama, es decir, la poliamida, la poliamido amina y la poliurea. Tal como se ha indicado, los monómeros apropiados deberían seleccionarse para obtener el polímero altamente ramificado deseado; además, los monómeros deberían seleccionarse de manera tal que los grupos funcionales sobre cada uno de los monómeros reaccionen con el otro, pero no entre sí. Pueden usarse mezclas de monómeros, por ejemplo, dos o más alcoholes diferentes y dos o más ácidos diferentes.

Los polímeros altamente ramificados usados en la presente invención tienen grupos funcionales terminales. Teóricamente, todos los grupos funcionales terminales serán los mismos. El tipo de grupo funcional terminal dependerá de los monómeros de partida y de la relación de estos monómeros. Por ejemplo, un poliéster altamente ramificado puede prepararse mediante la reacción de un alcohol polifuncional y un ácido carboxílico polifuncional; cuando los grupos hidroxilo del alcohol están en exceso, el polímero tendrá grupos hidroxilo terminales, pero cuando la funcionalidad ácido carboxílico esté en exceso, el grupo funcional terminal será un ácido. Los grupos hidroxilo o amino terminales son necesarios para iniciar la polimerización de apertura de anillo de las lactonas y los grupos terminales amino son necesarios para iniciar la polimerización de apertura de anillo de las lactamas. Típicamente, tanto el grupo hidroxilo procedente del alcohol polifuncional como el grupo amino procedente de una amina polifuncional proporcionarán la funcionalidad terminal para los polímeros altamente ramificados.

Cualquier monómero polifuncional adecuado puede usarse de acuerdo con la presente invención. Los ejemplos de alcoholes adecuados incluyen etileno glicol, propileno glicol, propano diol, butano diol, di(etileno glicol), tri(etileno glicol), tetra(etileno glicol), di(propileno glicol), tri(propileno glicol), tetra(propileno glicol), glicerol, trimetilol propano ("TMP"), pentaeritritol, 1,1,1-tris(hidroxi metil)etano, trietanolamina y similares.

Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácidos malónico, dimetilmalónico, succínico, glutárico, adípico, trimetiladípico, pimélico, 2,2-dimetilglutárico, azeláico, subérico, 1,3-ciclopentanodicarboxílico, 1,2-ciclohexanodicarboxílico, 1,3-ciclohexanodicarboxílico, 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ftálico, tereftálico, isoftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, 2,5-norbornanodicarboxílico, 1,4-naftálico, difénico, 4,4'-oxidibenzoico, diglicólico, tiodipropiónico, 4,4'-sulfonidibenzoico, y 2,5-naftalenodicarboxílico. Igualmente, se contemplan los anhídridos de cualquiera de los anteriores. Los ejemplos de ácidos tricarboxílicos adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, ácido trimésico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido butanotricarboxílico, ácidos naftaleno tricarboxílicos y ácido ciclohexano-1,3,5-tricarboxílico. Igualmente, pueden usarse mezclas de compuestos de ácido policarboxílico.

Los ejemplos de aminas adecuadas incluyen dietilenotriamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, dipropileno-triamina, etilenodiamina, tris(2-aminoetil)amina, aminobencilaminas, aminohidrazidas, y similares. Igualmente, pueden usarse mezclas de aminas multifuncionales.

Los ejemplos de isocianatos adecuados incluyen bis(4-isocianatociclohexil)metano, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de isoforona, 2,4-diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de m-tetrametilxileno, diisocianato de 1,3-fenileno, y triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano. Igualmente, pueden usarse mezclas de isocianatos multifuncionales. Los isocianatos multifuncionales útiles para la preparación de los polímeros hiperramificados de la presente invención, incluyen isocianatos multifuncionales monómeros, aductos de isocianato multifuncional y/o prepolímeros terminados en isocianato.

Los polímeros altamente ramificados usados de acuerdo con la presente invención, se preparan a través de polimerización por crecimiento en etapas, también conocida como polimerización por condensación. Tal como comprenderá un experto en la técnica, la polimerización por crecimiento en etapas implica la reacción entre dos monómeros polifuncionales. Puede usarse cualquier técnica de polimerización por crecimiento en etapas convencional de acuerdo con la invención. Los polímeros altamente ramificados usados de acuerdo con la presente invención son, por ello, distintos de los polímeros formados a partir de la auto-condensación de un monómero polifuncional. Dichas reacciones de auto-condensación implican, típicamente, el uso de un monómero del tipo AB_x , en el que $x \geq 2$. Esto da como resultado un material bien definido, en el cual cada molécula en el sistema, sea esta monómero o polímero, tendrá exactamente un grupo A y más de un grupo B. Tanto la estructura como la función de estas moléculas son distintas de las usadas en la presente invención.

Generalmente, los polímeros altamente ramificados se preparan cargando los reactantes en un recipiente de reacción adecuado y calentando a una temperatura apropiada al tipo de polímero a preparar. Los productos de condensación de la reacción de polimerización, tal como el agua en el caso de la formulación de poliéster, son continuamente eliminados durante la polimerización con el fin de promover altos niveles de conversión de monómero, lo cual

da como resultado la hiperramificación. La polimerización debería llevarse a cabo bajo condiciones que eviten la gelación y la reticulación; esto se logra mediante la apropiada selección de las relaciones de monómeros, tales como las descritas por la ecuación de Carothers (W.H. Carothers, Transactions for the Faraday Society, vol. 32, edición 39, (1936)).

- 5 Los polímeros altamente ramificados usados de acuerdo con la presente invención, tendrán, típicamente un peso molecular promedio en número de aproximadamente 500 a 10.000, tal como 1.000 a 5.000, determinado mediante cromatografía de permeación por gel, usando patrones de poliestireno lineal.

A continuación, el polímero altamente ramificado que tiene funcionalidad terminal, se hace reaccionar o bien con una lactona o bien con una lactama. Las lactonas y lactamas pueden ser substituidas o no substituidas. Se da por entendido que los láctidos son lactonas específicas y que entran dentro de la presente invención. Las lactonas particularmente adecuadas son épsilon-caprolactonas, tal como metil épsilon-caprolactona, una mezcla de metil caprolactonas isómeras o una mezcla de metil épsilon-caprolactonas isómeras con épsilon-caprolactona. Otros ejemplos incluyen, pero sin limitarse a ellos, lactonas octanóicas, butirolactonas, valerolactonas, gluconolactonas, oxociclotridecan-2-onas, y pentadeca-lactonas. Los ejemplos de lactamas adecuadas incluyen épsilon-caprolactama, 2-azetidiona, pirrolidionas, y valerolactamas.

La lactona o lactama está unida o injertada al polímero altamente ramificado a través de la polimerización por apertura de anillo de la lactona o lactama iniciada por el grupo funcional terminal del polímero altamente ramificado. Los resultados de la formación del injerto es el "polímero estrella" de acuerdo con la presente invención. La etapa de formación del injerto se lleva a cabo cargando la lactona o lactama en el recipiente de reacción y calentando la mezcla a una temperatura adecuada para la reacción de apertura del anillo, típicamente 80 a 250°C. Puede agregarse también un catalizador adicional. Como un resultado del procedimiento de formación del injerto, entre 1 y 100 por ciento de los grupos funcionales terminales del polímero altamente ramificado tendrán una cadena de polímero lineal comprendida por al menos una molécula de lactona o lactama unida a ella. Típicamente, la gran mayoría (es decir, más del 90 por ciento, tal como más del 95 por ciento o del 99 por ciento o más) de los grupos reaccionarán. Las cadenas de polímero lineales comprendidas por al menos de una molécula de lactona o lactama que pasan a estar unidas tendrán o bien un terminal hidroxilo en el caso de una lactona o un terminal amina en el caso de una lactama. En consecuencia, el propio polímero estrella tiene igualmente funcionalidad terminal. Mediante el uso de un gran exceso de moléculas lactona o lactama, la igual reactividad de los grupos terminales del polímero altamente ramificado puede forzar a que se produzca la formación de injerto en hasta ~100% de los grupos terminales. Puede usarse un exceso de 5 a 50 veces de lactona o lactama con respecto a los grupos funcionales terminales, tal como un exceso de aproximadamente 20 veces.

La reacción entre los grupos hidroxilo del polímero altamente ramificado con la lactona, dará como resultado la apertura del anillo de la lactona de una manera normal, para producir una lactona con terminación hidroxilo, estando el otro extremo de la misma unido al polímero altamente ramificado. La cadena de lactona con terminación hidroxilo puede reaccionar con otras moléculas de lactona para producir una cadena lateral de polilactona con terminación hidroxilo. Por ello, por una "cadena lactona" se hace referencia a una cadena lateral con terminación hidroxilo que resulta de la "apertura del anillo" de la lactona; una cadena de lactona de acuerdo con la presente invención puede contener una o más unidades obtenidas de lactona. En la determinación de la relación de lactona a polímero altamente ramificado a usar, debería considerarse la cantidad de lactona necesaria para obtener la longitud de cadena de lactona promedio deseada. Generalmente, la longitud de cadena de lactona puede incrementarse indefinidamente. Típicamente, la lactona no se polimeriza solamente sobre unos pocos grupos hidroxilo del polímero altamente ramificado para producir algunas cadenas largas de lactona, sino más bien las moléculas de lactona están distribuidas entre un gran número de hidroxilos. Tal como se ha indicado anteriormente, típicamente más del 90 por ciento, tal como más del 95 por ciento o incluso 99 por ciento o más de los grupos funcionales terminales del polímero altamente ramificado tienen una cadena lactona unida a ellos, aunque la invención no está limitada a los mismos. La cantidad de lactona agregada (expresada como un porcentaje en peso del peso total del polímero estrella, tanto del polímero ramificado como de las cadenas laterales de lactona) es, típicamente, desde 10 hasta 95 por ciento, tal como 65 a 95 por ciento. Las cadenas de lactona que comprenden 2 a 50 unidades de lactona son particularmente adecuadas para uso en recubrimientos en polvo.

De manera similar, las cadenas de lactama se forman mediante la reacción con los grupos amina terminales del polímero altamente ramificado, dando como resultado un polímero estrella que tiene una lactama con terminación amina, estando el otro extremo del mismo unido al polímero altamente ramificado. La lactama con terminación amina pueden reaccionar con otras moléculas de lactama para producir una cadena lactama con terminación amina. Por una "cadena lactama" se hace referencia a una cadena lateral con terminación amina que resulta de la "apertura del anillo" de la lactama; una cadena de lactama de acuerdo con la presente invención puede tener una o más unidades obtenidas de lactama. Típicamente, al igual que con la lactona, las moléculas de lactama están ampliamente distribuidas en el polímero altamente ramificado. De nuevo, aunque 1 a 100 por ciento de los grupos funcionales terminales del polímero altamente ramificado tendrán una cadena lactama unida a ellos, típicamente más del 90 por ciento, tal como más del 95 por ciento o del 99 por ciento o más tendrán una cadena lactama. Todas las exposiciones anteriores referentes a las lactonas y cadenas de lactona son de aplicación igualmente a la lactama/cadenas de lactama. Las cadenas de lactama que comprenden 2 a 50 unidades de lactama son particularmente adecuadas para uso en recubrimientos en polvo.

El peso molecular promedio en peso del polímero estrella de la presente invención será típicamente de aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 500.000, tal como aproximadamente 25.000 hasta 250.000, determinado mediante cromatografía de permeación por gel, usando patrones de poliestireno lineales. Estos polímeros estrella se caracterizan igualmente por las temperaturas de fusión, dentro del intervalo de aproximadamente 40 hasta aproximadamente 65°C. En algunas realizaciones, tales como algunas de las realizaciones del poliéster y/o la poliamida, el polímero estrella de la presente invención mostrará una temperatura de fusión, pero no una temperatura de transición vítrea.

Los polímeros estrella descritos en la presente invención encuentran aplicación particular como aditivos para recubrimientos en polvo. De acuerdo con ello, la presente invención está dirigida además a recubrimientos en polvo que comprenden uno o más de los polímeros estrella descritos en la presente invención y a una resina de formación de película.

Cualquier resina que forme una película puede usarse de acuerdo con la presente invención, al margen de problemas de compatibilidad. Una resina particularmente adecuada para uso en las presentes composiciones en polvo, es una formada a partir de la reacción de un polímero que tiene al menos un tipo del grupo funcional reactivo y un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con el grupo funcional del polímero. Los polímeros pueden ser, por ejemplo, acrílico, poliéster, poliéter o poliuretano, y pueden contener grupos funcionales tales como hidroxilo, ácido carboxílico, carbamato, isocianato, epoxi, amida y grupos funcionales carboxilato.

El uso en recubrimientos en polvo de polímeros acrílico, poliéster, poliéter y poliuretano que tienen funcionalidad hidroxilo es conocida en la técnica. Los monómeros para la síntesis de dichos polímeros son elegidos típicamente de manera tal que los polímeros resultantes tengan una temperatura de transición vítrea ("Tg") superior a 50°C. Los ejemplos de dichos polímeros están descritos en la Patente de EE.UU. No. 5.646.228, en la columna 5, línea 1 a la columna 8, línea 7, la cual se incorpora en la presente invención por referencia.

Los polímeros acrílicos y los polímeros de poliéster que tienen funcionalidad de ácido carboxílico, son igualmente adecuados para recubrimientos en polvo. Los monómeros para la síntesis de polímeros acrílicos que tienen funcionalidad de ácido carboxílico se eligen típicamente de manera tal, que el polímero acrílico resultante tenga una Tg superior a 40°C, y para la síntesis de los polímeros de poliéster que tienen funcionalidad de ácido carboxílico, de manera tal que el polímero de poliéster resultante tenga una Tg superior a 50°C. Los ejemplos de polímeros acrílicos que contienen grupos de ácido carboxílico se encuentran descritos en la Patente de EE.UU. No. 5.214.101, en la columna 2, línea 59 a la columna 3, línea 23, la cual se incorpora en la presente invención por referencia. Los ejemplos de polímeros de poliéster que contienen grupos de ácido carboxílico se encuentran descritos en la Patente de EE.UU. No. 4.801.680, en la columna 5, líneas 38 a 65, la cual se incorpora en la presente invención por referencia.

Los polímeros acrílicos que contienen grupos de ácido carboxílico pueden contener además un segundo material que contiene grupos de ácido carboxílico seleccionado entre la clase de ácidos dicarboxílicos alifáticos de C4 a C20, polianhídridos polímeros, poliésteres de bajo peso molecular que tienen un peso equivalente de ácido de desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 750, y mezclas de los mismos. Este material es cristalino y es, preferiblemente, un poliéster que contiene grupos ácido carboxílico vítreo o cristalino de bajo peso molecular.

Igualmente útiles en las presentes composiciones para recubrimiento en polvo, son los polímeros acrílicos, poliéster y poliuretano que contienen grupos funcionales carbamato. En la Publicación WO No. 94/10213, la cual se incorpora en la presente invención por referencia, se describen ejemplos. Los monómeros para la síntesis de dichos polímeros son elegidos típicamente de manera tal que el polímero resultante tenga una Tg alta, es decir, una Tg superior a 40°C. La Tg de los polímeros descritos anteriormente puede determinarse mediante calorimetría de escaneado diferencial (DSC).

Los agentes de curado adecuados incluyen, generalmente, isocianatos bloqueados, poliepóxidos, poliácidos, polioles, anhídridos, poliaminas, aminoplastos y fenoplastos. El agente de curado apropiado puede ser seleccionado por un experto en la técnica, dependiendo del polímero usado. Por ejemplo, los isocianatos bloqueados, son agentes de curado adecuados para materiales que contienen grupos amina primarios y/o secundarios e hidroxilo. Los ejemplos de isocianatos bloqueados son los descritos en la Patente de EE.UU. No. 4.988.793, columna 3, líneas 1 a 36, la cual se incorpora en la presente invención por referencia. Los poliepóxidos adecuados para uso como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales COOH, están descritos en la Patente de EE.UU. No. 4.681.811, en la columna 5, líneas 33 a 58, la cual se incorpora en la presente invención por referencia. Los poliácidos como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales epoxi, están descritos en la Patente de EE.UU. No. 4.681.811, en la columna 6, línea 45 a la columna 9, línea 54, la cual se incorpora en la presente invención por referencia. Los polioles, materiales que tienen un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula, pueden usarse como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales NCO y anhídridos, y son bien conocidos en la técnica. Los polioles para uso en la presente invención están típicamente seleccionados de manera tal que el material resultante tiene una Tg superior a aproximadamente 50°C.

Los anhídridos como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales epoxi, incluyen, por ejemplo, anhídrido trimelítico, dianhídrido benzofenona tetracarboxílico, dianhídrido piromelítico, anhídrido tetrahidroftálico, y similares, tal como se describen en la Patente de EE.UU. No. 5.472.649, en la columna 4, líneas 49 a

52, incorporados por referencia en la presente invención. Los aminoplastos como agentes de curado para materiales que contienen grupos funcionales hidroxilo, COOH y carbamato, son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de dichos agente de curado incluyen condensados aldehídicos de glicolurilo, los cuales proporcionan productos cristalinos de alto punto de fusión útiles en los recubrimientos en polvo. Aunque el aldehído usado es típicamente formaldehído, pueden usarse otros aldehídos tales como acetaldehído, crotonaldehído, y benzaldehído.

La resina de formación de película descrita anteriormente está presente, generalmente, en los recubrimientos en polvo de la invención, en una cantidad superior a aproximadamente 50 por ciento en peso, tal como superior a aproximadamente 60 por ciento en peso, y menos de o igual al 95 por ciento en peso, estando el por ciento en peso basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, el por ciento en peso de la resina puede estar entre 50 y 95 por ciento en peso. Cuando se usa un agente de curado, este está generalmente presente en una cantidad de hasta 30 por ciento en peso, estando este peso igualmente basado en el peso total de la composición de recubrimiento.

Se da por entendido que la funcionalidad hidroxilo que resulta de la adición de lactona o la funcionalidad amina que resulta de la adición de lactama, reaccionará con uno o más de los otros componentes de la composición de recubrimiento en polvo. Por ejemplo, si el polímero estrella tiene funcionalidad hidroxilo al extremo de la cadena lactona, puede usarse un reticulador de isocianato bloqueado y una resina de formación de película con función hidroxilo.

Igualmente es posible, de acuerdo con la presente invención, modificar la funcionalidad que está presente sobre el polímero estrella. Por ejemplo, la funcionalidad hidroxilo que resulta de la formación del injerto de lactona puede convertirse en una funcionalidad ácida, haciendo reaccionar el hidroxilo, por ejemplo, con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico. Esta reacción puede llevarse cabo cargando el polímero estrella con función hidroxilo en el recipiente de reacción y calentando la mezcla a una temperatura adecuada para la apertura del anillo del anhídrido cíclico, tal como 80 a 150°C. De esta manera, el polímero estrella con función hidroxilo se convierte en un polímero estrella con función ácida. Esta conversión puede ser relevante en un sistema en el que se desea un agente de curado que es reactivo con un grupo funcional ácido carboxílico en lugar de un agente de curado que es reactivo frente a un grupo funcional hidroxilo, tal como en un sistema que usa isocianurato de triglicidilo. Igualmente, pueden introducirse otros restos, según sean deseados por el usuario, mediante reacción con el hidroxilo o amina terminal del polímero estrella. Una realización de la presente invención excluye específicamente la funcionalidad acrílica u otros compuestos con dobles enlaces que estén unidos al extremo de la cadena lactona o lactama; en esta realización, un recubrimiento en polvo que comprenda el polímero estrella no tendría radiación de restos curables. Otra realización excluye específicamente la adición de restos útiles fotográficamente o conductores dentro del polímero, tal como sobre el extremo de la cadena lactona o lactama; en esta realización, un recubrimiento en polvo que comprenda el polímero estrella no tendría restos útiles fotográficamente o conductores. En otra realización aún excluye específicamente la adición de restos hidrolizantes tanto sobre el polímero altamente ramificado como sobre el polímero estrella de la presente invención; en esta realización, un recubrimiento en polvo que comprenda el polímero estrella no tendría restos hidrolizantes.

El aditivo de la presente invención está típicamente presente en la composición de recubrimiento en polvo curable en una cantidad que varía desde 0,1 hasta 20 por ciento en peso, tal como 1 a 10 por ciento en peso, o aproximadamente 5 por ciento en peso, estando basado el por ciento en peso en el peso total de la composición de recubrimiento. Tal como se usa en la presente invención, "composición de recubrimiento curable", composición de recubrimiento curada" y términos similares, se da por entendido que se refieren a una composición en la cual los componentes reaccionan unos con otros con el fin de resistir a la fusión tras el calentamiento. Es de señalar que la inclusión de los presentes aditivos o polímeros estrella en los recubrimientos en polvo de la presente invención, dará como resultado al menos una mejora de las características de comportamiento de los presentes recubrimientos en polvo, tal como flujo mejorado y/o igualación mejorada, gasificación disminuida, incremento de flexibilidad, y/o aspecto mejorado. Incluso ligeras mejoras en cualquiera de estas características se estiman una mejora de acuerdo con la presente invención. Más aún, el brillo puede variarse más fácilmente con los recubrimientos de la presente invención.

Las composiciones de recubrimiento en polvo de la presente invención pueden contener, opcionalmente, otros aditivos tales como ceras para flujo y humectación, agentes para el control del flujo, tal como poli(2-etilhexil)acrilato, aditivos de desgasificación tal como benzoína y MicroWax C, resina adyuvante para modificar y optimizar las propiedades de recubrimiento, antioxidantes, absorbedores de luz ultravioleta (UV) y catalizadores. Los ejemplos de antioxidantes y absorbedores de luz UV útiles incluyen los comercialmente disponibles de Ciba Specialty Chemicals Corporation bajo las marcas comerciales IRGANOX y TINUVIN. Estos aditivos opcionales, cuando se usan, pueden estar presentes en cantidades de hasta 20 por ciento en peso, en base al peso total del recubrimiento.

Los compuestos de la presente invención, así como cualquier aditivo adicional, pueden agregarse en cualquier momento durante la formulación del recubrimiento en polvo. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento en polvo curables de la presente invención pueden prepararse mezclando en seco primeramente la resina de formación de película, y cualquiera de los aditivos descritos anteriormente, incluyendo los compuestos presentes, en un mezclador, tal como un mezclador de cuchillas Henschel. El mezclador se deja trabajando durante un período de tiempo suficiente como para producir una mezcla en seco homogénea de los materiales. A continuación, la mezcla se mezcla por fusión en una extrusora, tal como una extrusora de co-rotación de doble tornillo, trabajando dentro de un intervalo de tiempo suficiente como para fundir, pero no gelificar, los componentes. La composición de recubrimiento

en polvo curable mezclada por fusión se muele, típicamente, hasta un tamaño de partícula promedio de desde, por ejemplo, 15 hasta 80 micrómetros. Igualmente, pueden usarse otros procedimientos conocidos en la técnica para la preparación de recubrimientos en polvo.

5 En ciertas realizaciones de la presente invención, los propios polímeros estrella comprenden la resina de formación de película. En dichas realizaciones, el recubrimiento en polvo curable comprende el polímero estrella descrito en la presente invención y un reticulador adecuado. Dichos reticuladores se han descrito anteriormente o son conocidos de otra forma por los expertos en la técnica. En estas realizaciones, el polímero estrella puede comprender 40 a 80 por ciento en peso de la composición total. Para preparar estos recubrimientos en polvo pueden usarse aditivos y procedimientos de fabricación descritos anteriormente o conocidos por los expertos en la técnica.

10 Las composiciones de recubrimiento en polvo se aplican lo más frecuentemente mediante pulverización, y en el caso de un sustrato de metal, mediante pulverización electrostática, o mediante el uso de un lecho fluidizado. El recubrimiento en polvo puede aplicarse en un solo barrido o en diversas pasadas para proporcionar una película que tenga un espesor después de curado de desde aproximadamente 25,4 μm hasta 254 μm , usualmente aproximadamente 50,8 μm a 101,6 μm . Pueden aplicarse otros procedimientos convencionales para la aplicación del recubrimiento, tales como mediante brocha, inmersión o escurrido por gravedad.

15 Generalmente, después de la aplicación de la composición de recubrimiento, el sustrato recubierto se hornea a una temperatura suficiente como para curar el recubrimiento. Los sustratos metálicos con recubrimientos en polvo se curan típicamente a una temperatura que varía desde 110°C hasta 343°C durante 30 segundos a 30 minutos.

20 En ciertas realizaciones, las presentes composiciones de recubrimiento comprenden polímeros estrella que son el producto de reacción del polímero altamente ramificado y lactona que tiene grupos hidroxilo terminales o cuyos grupos hidroxilo terminales han sido convertidos a grupos ácidos; el polímero estrella no tiene ningún resto adicional unido a ellos;. En ciertas realizaciones, el polímero estrella usado en los presentes recubrimientos no contiene un resto curable UV, tal como (met)acrilato.

25 Tal como se usa en la presente invención, salvo que expresamente se especifique lo contrario, todos los números, tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden leerse como precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. Cualquier intervalo numérico mencionado en la presente invención está destinado a incluir todos los sub-intervalos incluidos dentro del mismo. El plural abarca el singular y viceversa. Igualmente, tal como se usa en la presente invención, el término "polímero" se entiende que se refiere a oligómeros y tanto a homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes están destinados a ilustrar la invención y no deberían considerarse como limitativos de la invención en ningún caso.

Ejemplo 1

35 Se preparó un poliéster altamente ramificado usando el procedimiento siguiente. Se cargaron 100 partes en peso de trimetilol propano, 81,1 partes en peso de ácido adípico, y 5,6 partes en peso de óxido de dibutil estaño, en un matraz de vidrio de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, tubo de entrada de nitrógeno, termómetro, columna de camisa de vapor, columna de fraccionamiento y un cabezal de destilación conectado a un condensador y a un receptor de recogida. La mezcla resultante se calentó para que reaccionara en una atmósfera de nitrógeno.

40 Aproximadamente a 107°C, comenzó a recogerse agua generada por el procedimiento de esterificación. Con eliminación continua de agua, el calentamiento continuó hasta 200°C. La reacción se dejó continuar hasta que no se generó más agua por la reacción, en cuyo momento el producto de reacción se enfrió a temperatura ambiente.

45 A este poliéster altamente ramificado se agregaron 2606,9 partes en peso de ϵ -caprolactona. La mezcla resultante se calentó para que reaccionara en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 165°C. La reacción se dejó progresar durante cuatro horas a dicha temperatura.

A continuación, el producto de reacción se enfrió, se descargó y se analizó. El índice de ácido determinado fue de 4,7 mg de KOH/gramo, y el índice hidroxilo fue de 21,5 mg de KOH/gramo. El análisis del polímero mediante GPC (usando patrones de poliestireno lineales) mostró que el polímero tenía un valor de M_w de 28.237, un valor de M_n de 5.348 y un valor de M_w/M_n de 5,3. La temperatura de fusión se determinó que era de 53,7 mediante calorimetría de escaneado diferencial, y no se observó temperatura de transición vítrea.

Ejemplo 2

Se preparó un polímero estrella tal como se ha descrito de manera general en el Ejemplo 1, usando únicamente 5,8 partes en peso de óxido de dibutil estaño. Al polímero estrella se agregaron 132,1 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico. La mezcla resultante se calentó para reaccionar en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura

de 120°C. La reacción se dejó progresar hasta que no se detectaron grupos anhídrido mediante análisis por espectroscopía infrarroja del material.

5 A continuación, el producto de reacción se enfrió, se descargó y se analizó. El índice de ácido determinado fue de 25,9 mg de KOH/gramo, y el índice hidroxilo fue de 12,4 mg de KOH/gramo. El análisis del polímero mediante GPC (usando patrones de poliestireno lineales) mostró que el polímero tenía un valor de M_w de 20.957, un valor de M_n de 6.668 y un valor de M_w/M_n de 3.1. La temperatura de fusión se determinó que era de 53,2 mediante calorimetría de escaneado diferencial, y no se observó temperatura de transición vítrea.

Ejemplo 3

10 Se preparó un poliéster altamente ramificado usando el procedimiento siguiente. Se cargaron 100 partes en peso de isocianurato de tris(hidroxietilo), 47,6 partes en peso de ácido isoftálico, y 4,4 partes en peso de óxido de dibutil estaño, en un matraz de vidrio de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, tubo de entrada de nitrógeno, termómetro, columna de camisa de vapor, columna de fraccionamiento y un cabezal de destilación conectado a un condensador y a un receptor de recogida. La mezcla resultante se calentó para que reaccionara en una atmósfera de nitrógeno. A 100°C, comenzó a recogerse agua generada por el procedimiento de esterificación. Con eliminación
15 continua de agua, el calentamiento continuó hasta 220°C. La reacción se dejó continuar hasta que no se generó más agua por la reacción, en cuyo momento el producto de reacción se enfrió a temperatura ambiente.

A este poliéster altamente ramificado se agregaron 2053,3 partes en peso de ϵ -caprolactona. La mezcla resultante se calentó para que reaccionara en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 165°C. La reacción se dejó progresar durante cuatro horas a dicha temperatura, en cuyo momento se dejó enfriar a temperatura ambiente.

20 A continuación, el producto de reacción se enfrió, se descargó y se analizó. El índice de ácido determinado fue de 7,7 mg de KOH/gramo, y el índice hidroxilo fue de 14,4 mg de KOH/gramo. El análisis del polímero mediante GPC (usando patrones de poliestireno lineales) mostró que el polímero tenía un valor de M_w de 25.618, un valor de M_n de 4.998 y un valor de M_w/M_n de 3,1. La temperatura de fusión se determinó que era de 53,4 mediante calorimetría de escaneado diferencial, y no se observó temperatura de transición vítrea.

25 Ejemplo 4

Se preparó un poliuretano altamente ramificado usando el procedimiento siguiente. Se cargaron 126 partes en peso de ciclohexil dimetilol, 12,6 partes en peso de trimetilol propano, 113,5 partes en peso de diisocianato de isofozona, y 48,6 partes en peso de diisocianato de hexametileno, y 0,5 partes en peso de dilaurato de dibutil estaño, en un matraz de vidrio de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, tubo de entrada de nitrógeno, termómetro, y
30 condensador. La mezcla resultante se calentó para que reaccionara en una atmósfera de nitrógeno. La reacción se llevó a cabo inicialmente a 85°C, y fue incrementándose continuamente hasta 235°C, según necesidad, para mantener suficiente agitación. La reacción se dejó continuar hasta que no se detectaron más grupos isocianato mediante análisis por espectroscopía infrarroja del material, en cuyo momento el producto de reacción se enfrió a temperatura ambiente.

35 A este poliuretano altamente ramificado se agregaron 1359,5 partes en peso de ϵ -caprolactona, y 2,7 partes en peso de octoato de estaño. La mezcla resultante se calentó para que reaccionara en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 165°C. La reacción se dejó progresar durante cuatro horas a dicha temperatura, en cuyo momento se dejó enfriar a temperatura ambiente.

40 A este polímero estrella se agregaron 27,5 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico. La mezcla resultante se calentó para que reaccionara en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 170°C. La reacción se dejó progresar hasta que no se detectaron grupos anhídrido mediante análisis por espectroscopía infrarroja del material.

45 A continuación, el producto de reacción se enfrió, se descargó y se analizó. El índice de ácido determinado fue de 7,3 mg de KOH/gramo, y el índice hidroxilo fue de 12,4 mg de KOH/gramo. El análisis del polímero mediante GPC (usando patrones de poliestireno lineales) mostró que el polímero tenía un valor de M_w de 25.443, un valor de M_n de 10.216 y un valor de M_w/M_n de 2,5.

Ejemplo 5

Se preparó una poliamida altamente ramificada usando el procedimiento siguiente. Se cargaron 71 partes en peso de etileno diamina y 75,7 partes en peso de anhídrido trimelítico, en un matraz de vidrio de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, tubo de entrada de nitrógeno, termómetro, y condensador. La mezcla resultante se calentó para que reaccionara a 240°C en una atmósfera de nitrógeno. La reacción se dejó continuar hasta que el índice de ácido se encontró que era menor de 5,0 mg de KOH/gramo, en cuyo momento el producto de reacción se enfrió a temperatura ambiente.

55 A esta poliamida altamente ramificada se agregaron 1366,7 partes en peso de ϵ -caprolactona, y 15,1 partes en peso de octoato de estaño. La mezcla resultante se calentó para que reaccionara en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 240°C. La reacción se dejó progresar durante seis horas a dicha temperatura.

Ejemplo 6

Se prepararon las Muestras 1 a 5 usando los ingredientes y cantidades (en gramos) mostradas en la Tabla 1. Las muestras se prepararon como sigue. Los ingredientes se pesaron conjuntamente y se trataron durante ~20 segundos en un mezclador Prism a 3.500 rpm. A continuación, esta premezcla se extruyó a través de una extrusora de doble tornillo, de co-rotación, de 19 mm, b&p Process Equipment and Systems, a 450 rpm, a temperaturas que variaron desde 100°C hasta 115°C. Las escamas resultantes se molieron y clasificaron a un tamaño de partícula promedio de 30 a 50 µm sobre un Hosokawa Micron Powder Systems Air Classifying Mill I. A continuación, las fórmulas se pulverizaron electrostáticamente usando un equipo corona Nordson sobre paneles de acero laminado en frío suministrados por ACT Laboratories como paneles no pulidos, B-1000 P60 DIW. Finalmente, los paneles se hornearon en estufas eléctricas de la serie Despatch LAD. Las muestras se hornearon durante un tiempo de permanencia de 25 minutos a 163°C. Todos los ensayos se llevaron a cabo a un espesor de película seca de 63,5 µm a 76,2 µm.

Tabla 1

| Material | Muestra 1 | Muestra 2 | Muestra 3 | Muestra 4 | Muestra 5 |
|---|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| RUCOTE 121 ¹ | 359,1 | 346,0 | 332,9 | 339,0 | 318,9 |
| Producto procedente del Ejemplo 1 | - | - | - | 35,0 | 70,0 |
| Producto procedente del Ejemplo 3 | - | 35,0 | 70,0 | - | - |
| Reticulador aminoplasto ² | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 |
| Di-p-tolilsulfonimida | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| 2,2,6,6-tetrametilpiperidinol | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Benzoína | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| RESIFLOW PL-200 ³ | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| LICOWAX C ⁴ | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| THIXCIN R ⁵ | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| Dibutilamina | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| TiO ₂ R706 | 220,0 | 220,0 | 220,0 | 220,0 | 220,0 |
| Impacto (directo/inverso) (julios) ⁶ | 6,78/5,65 | 18,08/18,08 | 18,08/18,08 | 18,08/18,08 | 18,08/18,08 |
| MEK (50 dobles frotados) ⁷ | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Espesor de desgasificación (µm) ⁸ | 168 | 216 | 239 | 198 | 295 |

¹ Poliéster con funciones OH Standard durable 40, de Bayer Corporation.

² Reticulador aminoplasto sintetizado mediante el procedimiento siguiente: Dentro de un recipiente de reacción de cuatro bocas, de cinco litros, equipado con un termómetro, un agitador mecánico, una entrada de nitrógeno, y medios para eliminar el subproducto (metanol), se introdujeron 1728,0 partes en peso de CYMEL[®] 303, 919,0 partes en peso de ácido p-tolúico, 706,9 partes en peso de 1H-benzotriazol, y 2,4 partes en peso de ácido p-toluenosulfónico. La mezcla se calentó a 145°C y la temperatura se mantuvo bajo rociado de nitrógeno mientras se eliminaba el subproducto metanol del sistema. El progreso de la reacción se monitorizó mediante tomas de muestras de la mezcla para las determinaciones de los índices de ácido. La reacción se terminó cuando el índice de ácido fue menor de 30. La mezcla de reacción se dejó enfriar ligeramente antes de descargarla del reactor. El producto así obtenido es un producto sólido de color amarillo pálido con una Tg de 44°C, medida mediante DSC.

³ Aditivo de flujo acrílico dispersado sobre sílice, de Estron Chemical.

⁴ Etileno bis(estearamida), de Clairant Additives.

⁵ Derivado de cera de ricino, de Elementis Specialties.

⁶ El ensayo de impacto se realizó de acuerdo con ASTM D 2794, usando un equipo de ensayo Byk-Gardner Falling Dart Impact.

⁷ La resistencia a MEK se realizó frotando una punta Q embebida en metil etil cetona en un movimiento de ida y vuelta a través de un panel (un doble frotado) 50 veces y, a continuación, puntuando las marcas resultantes como sigue: Sistema de puntuación MEK:

0 Sin cambio

1 Ligera pérdida de brillo alrededor del área de ensayo

2 Pérdida de brillo escasamente detectable en el área de ensayo.

3 Aspereza escasamente detectable del área de ensayo.

4 Aspereza ligeramente detectable del área de ensayo.

5 Aspereza notable del área de ensayo.

6 Escoriación del área de ensayo.

7 Ensuciamiento del área de ensayo.

Las lecturas de 0-5 se consideran generalmente como aceptables.

⁸ La desgasificación se ensayó pulverizando un panel de manera tal que el recubrimiento se incrementó en espesor desde arriba hacia abajo. El panel se horneó a 177°C durante 25 minutos y se registró el espesor de la película en µm cuando comenzaron los poros y/o ampollas. Cuanto mayor es el número, más tolerante es el recubrimiento a la desgasificación. El error en el ensayo es aproximadamente de ±25,4 µm.

Tal como puede observarse en la Tabla 1, las Muestras 2-5, las cuales incorporaron los aditivos de la presente invención, tenían una resistencia al impacto y a la desgasificación altamente mejoradas en comparación con la Muestra de Control 1, la cual carecía de los presentes aditivos.

- 5 El producto preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 se incorporó igualmente dentro de un sistema de isocianato usando los ingredientes y cantidades (en gramos) mostrados en la Tabla 2. Las fórmulas se prepararon exactamente de la misma manera que la establecida en la Tabla 1, excepto que las muestras se hornearon durante un tiempo de permanencia de 23 minutos a 193°C.

Tabla 2

| Material | Muestra 6 | Muestra 7 | Muestra 8 | Muestra 9 | Muestra 10 | Muestra 11 |
|---|-----------|------------|-------------|------------|--|-------------|
| URALAC P-1580 ⁹ | 330,0 | 321,9 | 313,8 | - | - | - |
| CRYLCOAT 690 ¹⁰ | - | - | - | 420,0 | 397,0 | 374,0 |
| Producto procedente del Ejemplo 1 | - | 30,0 | 60,0 | - | 30,0 | 60,0 |
| VESTAGON EP-B 1400 ¹¹ | 165,0 | 165,0 | 165,0 | 74,1 | 74,1 | 74,1 |
| BUTAFLOW BT-71 ¹² | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Benzoína | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | | 3,0 |
| RESIFLOW PL-200 ³ | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| TiO ₂ R706 | 225,0 | 225,0 | 225,0 | 225,0 | 225,0 | 225,0 |
| Impacto (directo/inverso) (julios) ⁶ | 5,65/4,52 | 11,3/18,08 | 18,08/18,08 | 3,39/<2,26 | 6,78/2,26 Alargamientos, sin fisuras | 18,08/18,08 |
| MEK (50 dobles frotados) ⁷ | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 2 |

ES 2 371 753 T3

- ⁹ Poliéster con funciones OH Superdurable 85, de DSM Resins.
- ¹⁰ Poliéster con funciones OH Superdurable 30, de UCB Surface Specialties.
- ¹¹ Diisocianato de isoforona bloqueado con ε-caprolactama, de Degussa CRM.
- ¹² Dilaurato de dibutil estaño al 71% sobre soporte de sílice, de Estron Chemical.

Tal como puede observarse en la Tabla 2, las muestras preparadas con los presentes aditivos tenían nuevamente resistencia al impacto mejorada y resistencia a MEK comparable, si es que no mejor.

- 5 Las Muestras 12-16 se prepararon usando los ingredientes y cantidades (en gramos) mostradas en la Tabla 3. Las fórmulas se prepararon exactamente de la misma manera que la establecida anteriormente, excepto que las Muestras 12 y 13 se pulverizaron sobre paneles suministrados por ACT Laboratories como paneles no pulidos B-1000 P60 DIW, los cuales fueron primeramente recubiertos en el laboratorio con electrorecubrimiento P-590 disponible de PPG Industries, Inc. Las Muestras 14-16 se pulverizaron sobre un sustrato similar suministrado totalmente por ACT Laboratories como APR 45254. Las formulaciones se hornearon durante un tiempo de permanencia de 25 minutos a 10 190,5°C.

Tabla 3

| Material | Muestra 12 | Muestra 13 | Muestra 14 | Muestra 15 | Muestra 16 |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|
| CRYLCOAT 630 ¹³ | 502,8 | 475,1 | 502,8 | 500,2 | 497,7 |
| Producto procedente del Ejemplo 2 | - | 56,0 | - | - | - |
| Producto procedente del Ejemplo 4 | - | - | - | 15,0 | 30,0 |
| Isocianurato de triglicidilo ¹⁴ | 37,8 | 37,8 | 37,8 | 37,8 | 37,8 |
| VESTAGON BF 1540 ¹⁵ | 21,0 | 21,0 | 21,0 | 21,0 | 21,0 |
| ACTIRON 32-057 ¹⁶ | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| Benzoína | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 | 5,6 |
| RESIFLOW PL-200 ³ | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 | 7,0 |
| LICOWAX C ⁴ | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 | 2,6 |
| IRGANOX 1076 ¹⁷ | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,4 | 8,4 |
| TiO ₂ R706 | 84,0 | 84,0 | 150,0 | 150,0 | 150,0 |
| 264-8143 Fastolux Green ¹⁸ | 7,6 | 7,6 | | | |
| Vynamon Blue G FW 025 ¹⁹ | 2,0 | 2,0 | | | |
| Oxido de hierro Amarillo Colortherm 10 ²⁰ | 5,1 | 5,1 | | | |
| Impacto (directo/inverso) (julios) ⁷ | 5,65/5,65 | 11,3/11,3 | 4,52/<2,26 | 5,65/<2,26 | 7,91/4,52 |
| MEK (50 dobles frotados) ⁸ | 4 | 3 | 6 | 5 | 6 |

¹³ Poliéster con función COOH Superdurable 35, de UCB Surface Specialties.

¹⁴ Disponible de Vantico Inc.

¹⁵ Diisocianato de isoforona auto-bloqueado, de Degussa CRM.

¹⁶ Dimetil lauril amina sobre soporte de sílice, de Synthron Inc.

¹⁷ Antioxidante, de CIBA Additives.

¹⁸ Disponible de Sun Chemical.

¹⁹ Disponible de Avecia Colours.

²⁰ Disponible de Bayer Chemicals.

Nuevamente, el uso de los presentes aditivos proporcionaron impacto y resistencia MEK mejoradas.

Aún cuando las realizaciones particulares de esta invención se han descrito anteriormente con fines de ilustración, resultará evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

5

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que comprende el producto de reacción de un polímero altamente ramificado que tiene grupos funcionales terminales y un reactante seleccionado entre una lactona o una lactama, el cual está injertado al polímero altamente ramificado mediante la polimerización de apertura de anillo de la lactona o la lactama, en el que el polímero altamente ramificado es el producto de la reacción por polimerización por crecimiento en etapas de un primer monómero polifuncional que tiene un primer grupo funcional y un segundo monómero polifuncional que tiene un segundo grupo funcional, en el que el primer y segundo grupos funcionales reaccionan uno con otro, pero no entre sí, y cuando el reactante es una lactona el polímero no es un poliéster.
2. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el primer monómero comprende al menos una amina y el segundo monómero comprende al menos un ácido carboxílico.
3. El compuesto de la reivindicación 2, en el que la amina comprende etileno diamina y el ácido carboxílico comprende anhídrido trimelítico.
4. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el reactante es lactona y el primer monómero comprende al menos un isocianato y el segundo monómero comprende al menos un alcohol.
5. El compuesto de la reivindicación 4, en el que el isocianato comprende diisocianato de isoforona y el alcohol comprende trimetilol propano.
6. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el primer monómero comprende al menos un isocianato y el segundo monómero comprende al menos una amina.
7. El compuesto de la reivindicación 6, en el que el isocianato comprende el isocianurato de diisocianato de isoforona y la amina comprende etileno diamina.
8. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el polímero altamente ramificado tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 10.000.
9. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el reactante es lactona y el grupo funcional terminal es un grupo hidroxilo.
10. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el grupo funcional terminal es una amina.
11. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el 1 al 100 por ciento de los grupos funcionales terminales tienen una lactona o lactama injertada a ellos.
12. El compuesto de la reivindicación 11, en el que más del 90 por ciento de los grupos funcionales terminales tienen una lactona o lactama injertada a ellos.
13. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el producto de reacción del polímero altamente ramificado y la lactona o lactama tiene un peso molecular promedio en peso de 5.000 a 500.000.
14. El compuesto de la reivindicación 1, en el que la lactona comprende épsilon-caprolactona.
15. El compuesto de la reivindicación 1, en el que el producto de reacción del polímero altamente ramificado y la lactona comprende cadenas de lactona que comprenden 1 a 50 unidades obtenidas de lactona.
16. El compuesto de la reivindicación 1, en el que la lactama comprende épsilon-caprolactama.
17. Una composición de recubrimiento en polvo curable que comprende:
- (a) el compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-16, y
 - (b) un reticulador.
18. Una composición de recubrimiento en polvo curable de la reivindicación 17, que comprende además una resina de formación de película.
19. La composición de recubrimiento en polvo curable de la reivindicación 18, en la que la resina de formación de película tiene función hidroxilo.
20. La composición de recubrimiento en polvo curable de la reivindicación 18, en la que la resina de formación de película está presente en una cantidad de 50 por ciento en peso o superior, en base al peso total de la composición.
21. La composición de recubrimiento en polvo curable de la reivindicación 17, en la que dicha composición de recubrimiento no contiene restos curables mediante radiación UV.