

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 213**

51 Int. Cl.:
C08G 63/91 (2006.01)
C08G 63/20 (2006.01)
C08G 63/46 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)
C09D 5/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08718140 .0**
96 Fecha de presentación: **21.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2137230**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.12.2009**

54 Título: **Poliéster ramificado para revestimientos en polvo**

30 Prioridad:
13.04.2007 EP 07007564

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.08.2012

73 Titular/es:
CYTEC ITALY, S.R.L.
VIA MATTEO BIANCHI 62
36060 ROMANO D'EZZELINO, IT

72 Inventor/es:
MINESSO, Alessandro;
CAVALIERI, Roberto y
CHINELLATO, Robertino

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 386 213 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

Poliéster ramificado para revestimientos en polvo

Esta invención se refiere a un poliéster con tapón terminal de anhídrido de ácido carboxílico y a su uso en aplicaciones para revestimiento de polvo termoendurecible. La invención también se refiere al uso de dichas composiciones para la preparación de pinturas y barnices en polvo que proporcionan revestimientos de bajo brillo, proporcionando una fluidez sobresaliente, excelentes propiedades mecánicas, buena resistencia a los disolventes y al desgaste producido por la acción atmosférica.

En la actualidad, se usan ampliamente composiciones termoendurecibles en polvo para revestir los artículos más diversos. La mayoría de estas composiciones de revestimiento proporcionan revestimientos que tienen un alto brillo después de la fusión y el curado, que es de hecho muy a menudo igual a o incluso mayor que 90%.

Hay una creciente demanda de pinturas y barnices en polvo que proporcionen revestimientos de buena calidad y con un brillo reducido, por ejemplo para revestir ciertos accesorios en la industria del automóvil, tales como llantas, parachoques y similares, o para revestir paneles metálicos y vigas usados en la construcción.

Se han descrito composiciones de revestimiento en polvo que comprenden como aglutinante una mezcla de un poliéster que contiene un grupo ácido carboxílico y resinas acrílicas, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 04/000958, para dar revestimientos de bajo brillo y características de "mate apagado", indicadas por un brillo medido a una geometría de 60° según el estándar ASTM D523 de 0 a 10%. El resumen de la patente japonesa JP2006070082 describe composiciones de bajo brillo que comprenden un poliéster amorfo que tiene un valor ácido más bajo que 50 y un poliéster cristalino que tiene un valor ácido de más que 70. El resumen de la patente japonesa JP 10007944 también describe composiciones de bajo brillo que comprenden poliésteres no gelificados en los que la diferencia en el tiempo de gelificación de estos poliésteres es al menos 3 minutos. El polvo descrito en el Ejemplo 7 de esta solicitud de patente parece ser obtenido a partir de una mezcla de un poliéster que tiene un número ácido de 15 y un poliéster que tiene un número ácido de 85 obtenido a partir de etilenglicol. Este etilenglicol introduce un alto grado de cristalinidad en el poliéster. Los poliésteres cristalinos presentan el inconveniente de que son difíciles de procesar y hacen que el procesamiento del polvo sea difícil y caro.

La solicitud de patente de EE.UU. A-2004/071955 describe composiciones de revestimiento termoendurecibles en polvo que comprenden (a) un poliéster amorfo que contiene grupos carboxilo, rico en ácido isoftálico y neopentilglicol, opcionalmente ramificado con un ácido policarboxílico o un polioliol que contiene al menos tres grupos funcionales; (b) un poliéster semicristalino que contiene grupos carboxilo preparado a partir de uno o varios ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados con cadena lineal, y a partir de un diol alifático saturado con cadena lineal o cíclica opcionalmente ramificado con un ácido policarboxílico o con un polioliol que contiene al menos tres grupos funcionales, y que tiene un punto de fusión (Tm) de al menos 40 grados C, y un valor ácido de 5 a 50 mg de KOH/g, y (c) un agente de reticulación. Dichas composiciones son útiles para preparar revestimientos de brillo medio o mates.

Los solicitantes han encontrado ahora un poliéster de ácido carboxílico particular que no presenta los inconvenientes de los poliésteres conocidos, y que, cuando se usa en una composición aglutinante en combinación con un poliéster que contiene grupos ácido carboxílico conocido y un agente de reticulación, permite obtener revestimientos de bajo brillo que proporcionan una fluidez sobresaliente, excelentes propiedades mecánicas, buena resistencia a los disolventes y al desgaste producido por la acción atmosférica.

La presente invención se refiere por lo tanto a poliésteres ramificados funcionalizados con ácido carboxílico, como se presentan en las reivindicaciones 1 y 11 respectivamente.

La presente invención se refiere por lo tanto a un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico que tiene un número ácido de al menos 80 mg KOH/g, siendo dicho poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico el producto de reacción de un ácido carboxílico orgánico polibásico y/o su anhídrido y un poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado obtenido a partir de (i) 70 a 100% en moles de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y, opcionalmente, de 0 a 30% en moles de otro ácido policarboxílico, en referencia a los constituyentes de poliácido, (ii) 10 a 50% en moles de etilenglicol, 50 a 87% en moles de al menos un otro diol alifático o cicloalifático y 3 a 15% en moles de al menos un polioliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilos, en referencia a los constituyentes de polioliol.

La presente invención también se refiere además a un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico que tiene un número ácido de al menos 77 mg KOH/g, siendo dicho poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico el producto de reacción de un ácido carboxílico orgánico polibásico y/o su anhídrido y un poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado obtenido a partir de (i) 70 a 100% en moles de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y, opcionalmente, de 0 a 30% en moles de otro ácido policarboxílico, en referencia a los constituyentes de poliácido, (ii) 10 a 50% en moles de etilenglicol, 50 a 88,5% en moles de al menos un otro diol alifático o cicloalifático y 1,5 a 15% en moles de al menos un polioliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilo, en referencia a los constituyentes de polioliol, en donde el poliéster tiene típicamente una polidispersidad Mw/Mn de 3 a 7, más preferiblemente más alta que 3,5.

Por poliéster funcionalizado con ácido carboxílico ramificado se pretende designar en la presente invención un

poliéster que tiene grupos carboxilo libres, generalmente terminales, y que tiene un número ácido de al menos 77 mg KOH/g, medido según el estándar DIN 53402, y que comprende una funcionalidad de más que 2.

5 El poliéster funcionalizado con ácido carboxílico ramificado tiene preferiblemente un número ácido de al menos 80 mg KOH/g, más preferiblemente mayor que 82 y los más preferiblemente de al menos 85 mg KOH/g. El número ácido preferiblemente no excede de 120 mg KOH/g.

Los poliésteres funcionalizados con carboxilo ramificados acordes con la presente invención tienen más preferiblemente una funcionalidad de al menos 2,5, lo más preferiblemente de al menos 3. Por funcionalidad se quiere decir el número medio de grupos reactivos por molécula.

10 Los poliésteres funcionalizados con carboxilo ramificados acordes con la presente invención tienen preferiblemente un peso molecular medio numérico M_n que oscila de 1100 a 5000 y más preferiblemente de 1600 a 3500, medido por cromatografía de permeación sobre gel (GPC, por sus siglas en inglés).

Los poliésteres funcionalizados con carboxilo ramificados acordes con la presente invención tienen preferiblemente un peso molecular medio ponderal M_w de 4000 a 30000, y más preferiblemente de 5000 a 20000, medido por cromatografía de permeación sobre gel (GPC).

15 Los poliésteres funcionalizados con carboxilo ramificados acordes con la presente invención tienen preferiblemente una polidispersidad, esto es, M_w/M_n , de 3 a 7, más preferiblemente más alta que 3,5.

Los poliésteres funcionalizados con carboxilo ramificados acordes con la presente invención tienen preferiblemente una temperatura de transición vítrea (T_g) de 40 a 80 °C, medida por Calorimetría de Barrido Diferencial según ASTM D3416 con un gradiente de calentamiento de 20°C por minuto.

20 Los poliésteres funcionalizados con carboxilo ramificados acordes con la presente invención tienen preferiblemente una viscosidad Brookfield de cono y plato medida según ASTM D4287-88 a 200°C que oscila de 5 a 15000 mPa.s, más preferiblemente de 1000 a 5000 mPa.s.

Los poliésteres funcionalizados con ácido carboxílico ramificados se obtienen a partir de la reacción de un poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado con un ácido polibásico y/o su anhídrido.

25 Por poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado se pretende designar en la presente invención un poliéster que tiene grupos hidroxilo libres, generalmente terminales, que tienen un número de hidroxilo de 10 a 100 mg KOH/g, preferiblemente de 15 a 70 mg KOH/g, y que tiene una funcionalidad de más que 2. Este poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado tiene generalmente un valor ácido residual de 5 a 60 mg KOH/g.

30 Los poliésteres funcionalizados con hidroxilo ramificados usados en la presente invención tienen más preferiblemente una funcionalidad de al menos 2,2, lo más preferiblemente de al menos 2,5.

35 El poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado se obtiene a partir de la reacción de los constituyentes de poliácido y los constituyentes de poliol. Haciendo referencia a los constituyentes de poliácido, se usa de 70 a 100% en moles de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y, opcionalmente, de 0 a 30% en moles de otro ácido policarboxílico. Estos otros ácidos policarboxílicos se eligen generalmente de ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus anhídridos, tales como ácido fumárico, ácido maleico, ácido o-ftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido adipico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido undodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico y sus correspondientes anhídridos. Cuando se busca alta durabilidad, se prefiere usar una alta cantidad de ácido isoftálico.

40 Haciendo referencia a los constituyentes de poliol, se usa 10 a 50% en moles de etilenglicol, 50 a 88,5% en moles de al menos un otro diol alifático o cicloalifático y 1,5 a 15% en moles de al menos un poliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilo. El otro diol alifático o cicloalifático se selecciona preferiblemente de neopentilglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7 heptanodiol y 1,8-octanodiol, 1,4-ciclohexanopoliol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanopoliol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y Bisfenol A hidrogenado. Se prefiere el neopentilglicol. La cantidad del otro diol alifático o cicloalifático es preferiblemente de 50 a 88, más preferiblemente de 50 a 98% en moles en referencia a los constituyentes de poliol.

45 El poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado usado en la invención se obtiene a partir de al menos un poliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilo. Preferiblemente se usan polioles que tienen una funcionalidad de hidroxilo de al menos 3, más preferiblemente no más que 8, tales como trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, dipentaeritritol, glicerol y cualquier mezcla de los mismos. Se prefieren los trioles. El glicerol, el trimetilolpropano y las mezclas de los mismos son particularmente preferidos. La cantidad de poliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilo usada es preferiblemente al menos 2% en moles en referencia a los constituyentes de poliol, más preferiblemente al menos 3% en moles y lo más preferiblemente al menos 5% en moles. La cantidad de poliol usado es preferiblemente 10% en moles como máximo, en referencia a los constituyentes de poliol. Son
55 particularmente preferidos poliésteres ramificados obtenidos a partir de 1,5 a 15% en moles, más preferiblemente de

2 a 10% en moles, y lo más preferiblemente de 3 a 10% en moles, de polioles que tienen una funcionalidad de al menos 3, más particularmente trioles.

5 El poliéster funcionalizado con ácido carboxílico ramificado acorde con la invención y el poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado usados son generalmente poliésteres amorfos, esto es, poliésteres que no muestran nada o sólo trazas de cristalización, y que no presentan punto de fusión, como se mide por Calorimetría de Barrido Diferencial según ASTM D3416 con un gradiente de calentamiento de 20 °C por minuto.

10 Por ácido carboxílico orgánico polibásico se pretende designar compuestos orgánicos que comprenden al menos 3 grupos ácido carboxílico. Los ácidos orgánicos polibásicos y/o el anhídrido de un ácido polibásico usados en la presente invención se seleccionan preferiblemente de ácido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido trimelítico y anhídrido piromelítico, y cualquier mezcla de los mismos. El más preferido es el anhídrido trimelítico.

Los poliésteres funcionalizados con ácido carboxílico ramificados acordes con la presente invención se preparan preferiblemente a partir de la reacción de apertura del anillo del grupo anhídrido de al menos uno, y más preferiblemente al menos dos moles, de anhídrido del ácido carboxílico orgánico polibásico por mol de poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado.

15 Los poliésteres acordes con la presente invención se pueden preparar usando técnicas de esterificación convencionales bien conocidas en la técnica. Los poliésteres se preparan preferiblemente según un procedimiento que consiste en una o más etapas de reacción. Para la preparación de estos poliésteres, se usa un reactor convencional equipado con un agitador, una entrada de gas inerte (nitrógeno), un termopar, una columna de destilación conectada a un condensador enfriado por agua, un separador de agua y un tubo de conexión de vacío.

20 Las condiciones de esterificación usadas para preparar los poliésteres son convencionales, a saber, un catalizador de esterificación estándar, tal como óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, trioctoato de n-butilestaño, ácido sulfúrico o un ácido sulfónico, se pueden usar en una cantidad de 0,05 a 1,50% en peso de los reaccionantes, y opcionalmente se pueden añadir estabilizantes del color, por ejemplo, antioxidantes fenólicos tales como Irganox 1010 (Ciba) y estabilizantes de tipo fosfonito y fosfito, tales como fosfito de tributilo, en una cantidad de 0 a 1% en peso de los reaccionantes. La poliesterificación se lleva a cabo, de manera general, a una temperatura que se aumenta gradualmente desde 130°C hasta aproximadamente 190 a 250°C, primero a presión normal, después, cuando es necesario, a presión reducida al final de cada etapa de proceso, a la vez que se mantienen estas condiciones de operación hasta que se obtiene un poliéster con el número de hidroxilo y/o ácido deseado. El grado de esterificación es controlado determinando la cantidad de agua formada en el curso de la reacción y las propiedades del poliéster obtenido, por ejemplo, número de hidroxilo, número ácido y viscosidad.

30

Se ha encontrado que los poliésteres funcionalizados con ácido carboxílico ramificados acordes con la invención permiten obtener revestimientos de bajo brillo que proporcionan una fluidez sobresaliente, excelentes propiedades mecánicas, buena resistencia a los disolventes y al desgaste producido por la acción atmosférica cuando se usan en combinación con un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico conocido que tiene un número ácido más bajo que 50 mg KOH/g.

35

La presente invención también se refiere por lo tanto a una composición de revestimiento en polvo termoendurecible que comprende un aglutinante, en donde 100 partes en peso de este aglutinante comprenden (A) de 30 a 70 partes en peso de al menos un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico acorde con la invención como se ha descrito aquí anteriormente, (B) de 70 a 30 partes en peso de al menos un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico que tiene un número ácido menor que 50 mg KOH/g, y opcionalmente (C) de 3 a 20 partes en peso de al menos un agente de reticulación que tiene grupos funcionales reaccionables con los grupos ácido carboxílico de los poliésteres (A) y (B).

40

Se han descrito con anterioridad poliésteres (B) funcionalizados con ácido carboxílico que tienen un número ácido más bajo que 50 mg KOH/g. Estos se obtienen, de manera general, a partir de la policondensación de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico con neopentilglicol, por consiguiente un procedimiento de una o más etapas de reacción. Hasta 15% en moles del ácido tereftálico o ácido isoftálico se puede reemplazar por otro poliacido ciclo(alifático) o aromático; se prefieren los diácidos. Hasta 15% en moles del neopentilglicol se puede reemplazar por otro poliol (ciclo)alifático; se prefieren los dioles. Se prefieren poliésteres con un número ácido menor que 40 mg KOH/g. Son particularmente preferidos poliésteres lineales con un número ácido menor que 30 mg KOH/g.

45

El agente (C) de reticulación usado en la composición de acuerdo con la presente invención, que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos ácido carboxílico de los poliésteres, se selecciona preferiblemente de:

50

- compuestos de poliepoxi, que son sólidos a temperatura ambiente y contienen al menos dos grupos epoxi por molécula, tales como, por ejemplo, isocianurato de triglicidilo (TGIC, por sus siglas en inglés), tereftalato de diglicidilo, trimelitato de triglicidilo, o mezclas de los mismos, y ARALDITE® PT910 o PT912 (HUNTSMAN).
- 55 - β -hidroxialquilamidas, que contienen al menos uno, preferiblemente dos grupos bis(β -hidroxialquil)amida, tales como las mencionadas en las patentes de EE.UU. 4.727.111, 4.788.255, 4.076.917, y las patentes europeas EP 322.834 y EP 473.380.

Se prefieren particularmente compuestos que contienen el grupo β -hidroxialquilamida. Los más preferidos son compuestos que contienen el grupo β -hidroxialquilamida que tienen más que 3, preferiblemente 4 grupos β -hidroxialquilamida, tal como PRIMID® XL-552.

5 A los poliésteres se les pueden añadir opcionalmente catalizadores de reticulación a fin de acelerar las reacciones de reticulación de la composición en polvo termoendurecible durante el curado. Los ejemplos de tales catalizadores incluyen aminas (p.ej. 2-fenilimidazolina), fosfinas (p.ej. trifenilfosfina), sales de amonio (p.ej. bromuro de tetrabutilamonio o cloruro de tetrapropilamonio), sales de fosfonio (p.ej. bromuro de etiltrifenilfosfonio (BETP) o cloruro de tetrapropilfosfonio). Estos catalizadores se usan preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 5% con respecto al peso del aglutinante.

10 El sistema aglutinante de la composición termoendurecible de la invención está compuesto generalmente de tal manera que, para cada equivalente de grupo carboxilo presente en el poliéster (A) funcionalizado con ácido carboxílico ramificado y el poliéster (B) funcionalizado con ácido carboxílico, hay entre 0,3 y 2,0 y preferiblemente entre 0,6 y 1,7 equivalentes de grupos epoxi y/o grupos hidroxilo del agente (C) de reticulación.

15 La mezcla de poliésteres (A) y (B) termoendurecible se puede obtener mezclando en seco los poliésteres usando un procedimiento de mezcla mecánico como los disponibles para la premezcla de los constituyentes de pintura en polvo. Tanto el poliéster (A) como el (B) también se pueden mezclar en estado fundido usando el reactor cilíndrico de doble pared convencional o por extrusión, tal como con un extrusor Buss Ko-Kneter o un extrusor APV. Además de los componentes descritos anteriormente, las composiciones que están dentro del alcance de la presente invención también pueden incluir uno o más componentes tales como agentes de control de la fluidez, por ejemplo RESIFLOW®P-67 y PV5 (WORLEE), ADDITOL®, MODAFLOW® (CYTEC), ACRONAL®4F (BASF), agentes desgasificantes tales como Benzoína (BASF), cargas, absorbentes de la luz UV, tales como TINUVIN®900 (CIBA), estabilizantes a la luz de aminas impedidas, tales como TINUVIN®144 (CIBA), otros agentes estabilizantes, tales como TINUVIN®312 y 1130 (CIBA), antioxidantes, tales como IRGANOX®1010 (CIBA) y estabilizantes de los tipos fosfonito y fosfito, pigmentos y colorantes.

25 Se pueden preparar lacas tanto pigmentadas como transparentes. Se pueden utilizar diversos colorantes y pigmentos en la composición de esta invención. Los ejemplos de pigmentos y colorantes útiles son: óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc y similares, hidróxidos metálicos, polvos metálicos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, silicatos tales como silicato de amonio, negro de humo, talco, caolín, baritas, azules de hierro, azules de plomo, rojos orgánicos, granates orgánicos y similares.

30 La composición de polvo termoendurecible contiene usualmente menos que 50 partes en peso de estos componentes.

Los componentes de la composición acorde con la invención se pueden mezclar por mezcla en seco en un mezclador o batidor (p.ej. un mezclador de tambor). Después, la premezcla es homogeneizada, de manera general, a temperaturas que oscilan de 50 a 120°C en un extrusor de husillo único, tal como el BUSS Ko-Kneter, o un extrusor de doble husillo, tal como el PRISM o el APV. El extrudado, cuando se enfría, se muele generalmente hasta un polvo con un tamaño de partícula que oscila de 10 a 150 μm . La composición convertida en polvo puede ser depositada sobre el sustrato mediante el uso de una pistola para polvo, tal como una pistola electrostática CORONA o una pistola pulverizadora TRIBO de carga por fricción. Por otra parte, también se pueden usar métodos bien conocidos de deposición de polvo, tal como la técnica de lecho fluidizado. Después de la deposición, el polvo es calentado usualmente hasta una temperatura entre 160 y 250°C, preferiblemente a aproximadamente 200°C, causando que las partículas fluyan y se fundan entre sí para formar un revestimiento liso, uniforme, continuo, sin cráteres, sobre la superficie del sustrato.

45 La composición de polvo termoendurecible acorde con la presente invención se puede usar para revestir sustratos metálicos así como no metálicos. Las composiciones de polvo termoendurecibles acordes con la invención proporcionan una fluidez sobresaliente y permiten obtener revestimientos de bajo brillo, excelentes propiedades mecánicas, buena resistencia a los disolventes y al desgaste producido por la acción atmosférica.

Se pueden obtener revestimientos de bajo brillo que presentan un bajo brillo e incluso características de "mate apagado". Se pueden obtener brillos medidos a una geometría de 60° según el estándar ASTM D523 menores que 40%, especialmente menores que 35%, e incluso de 0 a 10%.

50 Los sustratos enteramente o parcialmente revestidos en los que el material de revestimiento usado es una composición de revestimiento en polvo termoendurecible acorde con la invención son también un objeto de la presente invención.

Los siguientes ejemplos se presentan para un mejor entendimiento de la invención, sin que esté restringida a los mismos.

55 **Ejemplo 1:**

890 partes de neopentilglicol, 176 partes de etilenglicol y 60 partes de glicerol se ponen en un matraz de fondo

ES 2 386 213 T3

- 5 redondo de cuatro cuellos convencional equipado con un agitador, una columna de destilación conectada a un condensador enfriado por agua, una entrada para nitrógeno y un termómetro unido a un termostato. El contenido del matraz se calienta, a la vez que se agita en una atmósfera de nitrógeno, hasta una temperatura de aproximadamente 140°C, punto en el cual se añaden 1406 partes de ácido tereftálico, 192 partes de ácido isoftálico y 2,2 partes de óxido de monobutilestano. El contenido del matraz se calienta adicionalmente hasta una temperatura de 235°C. La reacción se continúa a 235°C a presión atmosférica hasta que se obtiene un prepolímero funcionalizado con hidroxilo con las siguientes características: NA = 12 mg KOH/g, NOH = 57 mg KOH/g, Brfld200°C (Cono/Plato) = 400 mPa.s, después de lo cual el contenido del matraz se enfría hasta 190°C.
- 10 Al polímero funcionalizado con hidroxilo de la primera etapa que reposa a 190°C, se le añaden 140 partes de ácido adípico y 4,5 partes de fosfito de triisooctilo. Después de esto, la mezcla se calienta gradualmente hasta 225°C y se aplica un ligero vacío hasta que se obtiene una resina con las siguientes características: NA = 21 mg KOH/g, NOH = 34 mg KOH/g, Brfld200°C (Cono/Plato) = 1900 mPa.s, después de lo cual el contenido del matraz se enfría hasta 190°C.
- 15 A este polímero de la segunda etapa que reposa a 190°C, se le añaden 372 partes de anhídrido trimelítico, y la mezcla se calienta gradualmente y se continúa hasta que se obtiene una resina con las siguientes características: NA = 90 mg KOH/g, Brfld200°C (Cono/Plato) = 2500 mPa.s. Después, el poliéster funcionalizado con carboxilo se enfría. Se obtuvo un poliéster con una viscosidad Brfld200°C (Cono/Plato) de 3500 mPa.s.

Ejemplos 2 a 4 y Ejemplos Comparativos 5R a 9R:

- 20 Se ha seguido el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se han usado los constituyentes y cantidades (en partes en peso) que se describen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo número	2	3	4	5R	6R	7R	8R	9R
1ª etapa								
Neopentilglicol	890	890	870	890	955	1180	890	890
Etilenglicol	176	176	172	176	197			
1ª etapa								
Dietilenglicol							290	
1,6-Hexanodiol								322
Glicerol		40				60	60	60
Trimetilolpropano	86,5		110					
Anhídrido trimelítico					124			
Ácido isoftálico	392	405	1800	250	357	392	250	250
Ácido tereftálico	1406	1393		1406	1280	1406	1530	1530
2ª etapa								
Ácido adípico	140	85	140		140	140		
Ácido isoftálico				142			177	177
Etapa final								
Anhídrido trimelítico	372	372	372	372	372	372	372	372
Propiedades								
NA	89	84	90	90	89	89	87	88
Viscosidad	3000	2900	2400	1600	2200	2800	2500	2900

Se preparó una composición de revestimiento en polvo que comprendía como aglutinante 372 partes de,

ES 2 386 213 T3

5 respectivamente, el poliéster del Ejemplo 1, 2 o los Ejemplos Comparativos 5R a 9R, 372 partes de un poliéster carboxílico con un valor ácido más bajo que 50 mg KOH/g, comercializado bajo el nombre de CRYLCOAT®E 04211, 60 partes del agente de curado (la β -hidroxialquilamida PRIMID®XL-552), y en adición a lo mismo 10 partes del modificador de la fluidez MODAFLOW®P 6000, 3 partes de benzoína, 148 partes de Blanc Fixe ABR y 35 partes de pigmento marrón RAL 8014.

10 Los componentes de la composición se mezclaron mediante un molino MTI a 2000 rpm. Después, la premezcla fue homogeneizada usando un extrusor Buss PCS 30 a temperaturas que oscilaron de 50 a 200°C. El extrudado, cuando se enfrió, fue molido y tamizado para obtener un polvo con un tamaño de partícula de aproximadamente 90 μ m. La composición en polvo se depositó sobre acero laminado en frío por deposición electrostática usando una pistola pulverizadora GEMA. A un grosor entre 50 y 80 μ m, los paneles se transfirieron a una estufa ventilada por aire y se curaron durante 10 minutos a una temperatura de 200°C.

El poliéster ramificado del Ejemplo 3 se usó para preparar una composición en polvo y se aplicó de la misma manera que la descrita aquí anteriormente, excepto que se usó en combinación con un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico con un valor ácido más bajo que 50 mg KOH/g comercializado bajo el nombre de CRYLCOAT®E 04238.

15 El poliéster ramificado del Ejemplo 4 se usó también para preparar una composición en polvo y se aplicó de la misma manera que la descrita aquí anteriormente, excepto que se usó en combinación con un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico superduradero con un valor ácido más bajo que 50 mg KOH/g comercializado bajo el nombre de CRYLCOAT®E 04251.

20 En todos los casos se obtuvieron revestimientos lisos, uniformes, continuos, sin cráteres, sobre la superficie del sustrato.

Las características de pintura para los revestimientos acabados obtenidos se presentan en la Tabla 2 a continuación. Los objetos finales se evaluaron en cuanto a su brillo (%), medido a 60° según el estándar ASTM D523.

25 Estos resultados muestran las inesperadas propiedades obtenidas con los poliésteres ramificados acordes con la invención.

Tabla 2

Revestimiento obtenido usando el poliéster del Ej.	1	2	3	4	5R	6R	7R	8R	9R
Brillo (%) a 60°	7	8	24	7	83	68	90	56	60

REIVINDICACIONES

- 5 1. Poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico que tiene un número ácido de al menos 80 mg KOH/g, siendo dicho poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico el producto de reacción de un ácido carboxílico orgánico polibásico y/o su anhídrido y un poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado obtenido a partir de (i) 70 a 100% en moles de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y, opcionalmente, de 0 a 30% en moles de otro ácido policarboxílico, en referencia a los constituyentes de poliácido, (ii) 10 a 50% en moles de etilenglicol, 50 a 87% en moles de al menos un otro diol alifático o cicloalifático y 3 a 15% en moles de al menos un poliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilos, en referencia a los constituyentes de poliol.
- 10 2. El poliéster según la reivindicación 1, en el que el anhídrido del ácido carboxílico orgánico polibásico es anhídrido trimelítico.
3. El poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho otro diol alifático o cicloalifático es neopentilglicol.
4. El poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el poliol es un triol.
5. El poliéster según la reivindicación 4, en el que el triol es glicerol, trimetilolpropano o una mezcla de los mismos.
- 15 6. El poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene una polidispersidad Mw/Mn de 3 a 7, más preferiblemente más alta que 3,5.
7. El poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado tiene una funcionalidad de al menos 2,2.
- 20 8. Una composición de revestimiento en polvo termoendurecible que comprende un aglutinante, en donde 100 partes en peso de este aglutinante comprenden (A) de 30 a 70 partes en peso de al menos un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, (B) de 70 a 30 partes en peso de al menos un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico que tiene un número ácido menor que 50 mg KOH/g, y opcionalmente (C) de 3 a 20 partes en peso de al menos un agente de reticulación que tiene grupos funcionales reaccionables con los grupos ácido carboxílico de los poliésteres (A) y (B).
- 25 9. La composición según la reivindicación 8, en la que el agente (C) de reticulación es un compuesto que contiene β -hidroxialquilamida.
10. Un sustrato enteramente o parcialmente revestido, en el que el material de revestimiento usado es una composición de revestimiento en polvo según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9.
- 30 11. Poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico que tiene un número ácido de al menos 77 mg KOH/g, siendo dicho poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico el producto de reacción de un ácido carboxílico orgánico polibásico y/o su anhídrido y un poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado obtenido a partir de (i) 70 a 100% en moles de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y, opcionalmente, de 0 a 30% en moles de otro ácido policarboxílico, en referencia a los constituyentes de poliácido, (ii) 10 a 50% en moles de etilenglicol, 50 a 88,5% en moles de al menos un otro diol alifático o cicloalifático y 1,5 a 15% en moles de al menos un poliol que tiene al menos 3 grupos hidroxilo, en referencia a los constituyentes de poliol, en donde el poliéster tiene una polidispersidad Mw/Mn de 3 a 7, más preferiblemente más alta que 3,5.
- 35 12. El poliéster según la reivindicación 11, en el que el poliéster funcionalizado con hidroxilo ramificado tiene una funcionalidad de al menos 2,2.
- 40 13. El poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en el que el anhídrido del ácido carboxílico orgánico polibásico es anhídrido trimelítico, en el que dicho otro diol alifático o cicloalifático es neopentilglicol y en el que el poliol es glicerol, trimetilolpropano o una mezcla de los mismos.
- 45 14. Una composición de revestimiento en polvo termoendurecible que comprende un aglutinante, en donde 100 partes en peso de este aglutinante comprende (A) de 30 a 70 partes en peso de al menos un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, (B) de 70 a 30 partes en peso de al menos un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico que tiene un número ácido menor que 50 mg KOH/g, y opcionalmente (C) de 3 a 20 partes en peso de al menos un agente de reticulación que tiene grupos funcionales reaccionables con los grupos ácido carboxílico de los poliésteres (A) y (B).
15. Un sustrato enteramente o parcialmente revestido, en el que el material de revestimiento usado es una composición de revestimiento en polvo según la reivindicación 14.