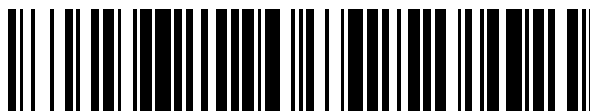


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 364**

51 Int. Cl.:

C09D 167/02 (2006.01)

C08G 63/20 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2010 E 10719309 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2012 EP 2424919**

54 Título: **Composición de revestimiento en polvo que comprende un poliéster y un agente de reticulación con grupos oxiránicos que proporciona resistencia mejorada a la corrosión a un sustrato revestido con ella**

30 Prioridad:

29.04.2009 EP 09159053

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.02.2013

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**BUIJSSEN, PAULUS FRANCISCUS ANNA;
SCHUTTE, MARCELLINUS HERMANUS
JOHANNES;
CUIJPERS, JUUL y
HETTINGA, JOHANNES ALBERTUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 396 364 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

Composición de revestimiento en polvo que comprende un poliéster y un agente de reticulación con grupos oxiránicos que proporciona resistencia mejorada a la corrosión a un sustrato revestido con ella

5 La invención se refiere a un poliéster, a composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo que comprenden el poliéster y un agente de reticulación con grupos oxiránicos, a revestimientos en polvo preparados a partir de dichas composiciones, a un sustrato revestido con dichos revestimientos en polvo, y al uso del poliéster o de las composiciones para proporcionar resistencia mejorada a la corrosión a un sustrato metálico revestido con ellas.

10 Las composiciones de revestimiento en polvo que comprenden un poliéster y un agente de reticulación con grupos oxiránicos son bien conocidas en la técnica, y se usan en una variedad de mercados tales como muebles (metal), petróleo y gas, electricidad, industria e infraestructura, etc. El bajo coste, la buena resistencia a la corrosión y un buen aspecto son generalmente deseables para este tipo de revestimientos y aplicaciones.

15 Según el documento WO 03082996 A2, en la industria del revestimiento existe un interés cada vez mayor en el uso de materiales formadores de películas más baratos. Una alternativa posible más barata hace uso de resinas de poliéster que comprenden alcoholes polihidroxiados, por ejemplo etilenglicol. El uso de cantidades elevadas de alcoholes polihidroxiados más baratos, tales como por ejemplo etilenglicol, está directamente asociado con un "bajo coste". Sin embargo, normalmente se sabe que los poliésteres que se basan principalmente en etilenglicol como el alcohol polihidroxiado son muy susceptibles a la formación de cráteres, la formación de ojos de pez y poros. Esto se denomina generalmente como "defectos superficiales" (las expresiones formación de cráteres, ojos de pez y formación de poros se explican aquí más adelante).

20 En el caso de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, que comprenden un poliéster y un agente de reticulación con grupos oxiránicos, hay un problema adicional. La resistencia a la corrosión de este tipo de revestimientos en polvo se ve afectada adversamente por la presencia de agentes típicos (catalizadores del curado epoxídicos) usados para promover el curado entre el poliéster y el agente de reticulación con grupos oxiránicos. Más particularmente, la velocidad de curado del poliéster con el agente de reticulación en este tipo de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo se puede controlar variando la cantidad y tipo del catalizador de curado epoxídico. Al curar este tipo de composiciones de revestimiento en polvo, el catalizador de curado epoxídico permanece en el revestimiento en polvo. Desafortunadamente, la presencia de tal catalizador de curado epoxídico disminuye la cantidad de resistencia a la corrosión proporcionada por el revestimiento en polvo a un sustrato metálico, por ejemplo a un sustrato de acero. La presencia de tal catalizador de curado epoxídico disminuye la cantidad de resistencia a la corrosión, especialmente en el caso cuando la cantidad de catalizador de curado epoxídico es mayor que 0,3% p/p, por ejemplo mayor que 0,5% p/p, basada en el poliéster, y/o cuando el catalizador de curado epoxídico es una sal de amonio cuaternario o una sal de fosfonio cuaternario, las cuales son los catalizadores de curado epoxídicos más habitualmente usados.

35 Por lo tanto, cuando se usan cantidades elevadas de alcoholes polihidroxiados más baratos, tales como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, en la preparación de resinas de poliéster y en las que estos últimos se combinan con catalizadores del curado epoxídicos en una composición termoendurecible de revestimiento en polvo, los revestimientos en polvo derivados de curar esta composición termoendurecible de revestimiento en polvo sufren al menos de un mal aspecto y una resistencia reducida a la corrosión en sustratos metálicos, especialmente en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo curables a temperaturas altas o bajas en las que son necesarias cantidades relativamente elevadas de catalizador de curado epoxídico.

40 Por lo tanto, es el objeto de la invención proporcionar revestimientos en polvo de bajo coste que comprenden un poliéster y un agente de reticulación que tiene grupos oxiránicos, y preferiblemente que también comprenden un catalizador de curado epoxídico, teniendo dichos revestimientos en polvo buena resistencia a la corrosión en sustratos metálicos y/o buen aspecto y/o suficiente resistencia a impacto inverso y/o buena lisura.

45 Este objeto se logra mediante un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico para la composición termoendurecible de revestimiento en polvo, en el que

- 50 - el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico se prepara a partir de al menos los siguientes monómeros: un ácido aromático difuncional, siendo el ácido aromático difuncional una combinación de ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico (IPA), un monómero al menos trifuncional y un alcohol difuncional, siendo el alcohol difuncional una combinación de al menos etilenglicol (EG) y/o dietilenglicol (DEG) y neopentilglicol (NPG),
- la relación molar de TPA a IPA en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es como máximo 12,4, y
- 55 - la funcionalidad del poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es de 2,15 a 4,0, y

- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de acidez de 14 a 80 mg de KOH/g de poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 40°C.

5 El poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico de la presente invención, cuando se usa en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo junto con un agente de reticulación que tiene grupos oxiránicos y opcionalmente un catalizador de curado epoxídico (en una cantidad de al menos 0,3% p/p basada en el poliéster) y al curar dichas composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, da revestimientos en polvo de bajo coste que presentan una resistencia mejorada a la corrosión en sustratos de acero, y en particular acero
10 laminado en frío, así como al menos un buen aspecto y/o suficiente resistencia a impacto. Además, dichos revestimientos en polvo de bajo coste y resistentes a la corrosión también pueden presentar una buena lisura. Los poliésteres, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo y los revestimientos en polvo de la presente invención también pueden ser más eficaces desde el punto de vista del coste o comercialmente atractivos.

15 Además, las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo que comprenden el poliéster de la invención pueden ser particularmente ventajosas cuando se usan en acero no tratado previamente en la superficie, puesto que también pueden proporcionar una resistencia mejorada a la corrosión sobre superficies no tratadas. El revestimiento de los sustratos metálicos no tratados tiene ventajas significativas, ya que la omisión del pretratamiento caro y de múltiples etapas de la superficie de los sustratos metálicos tales como acero tiene un impacto significativo sobre el coste de un artículo revestido acabado. Además, el uso de tales composiciones
20 termoendurecibles de revestimiento en polvo puede contribuir también a reducir la energía y la huella de carbono, puesto que el pretratamiento de la superficie del metal es un proceso que consume energía. Además, tales composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo ofrecen a los fabricantes de artículos revestidos metálicos la posibilidad de aumentar la productividad y el rendimiento de sus líneas de revestimiento, estableciendo así directamente una solución más eficaz desde el punto de vista del coste y comercialmente atractiva, junto con un
25 carácter “verde” añadido.

En el contexto de la presente invención, por poliéster funcionalizado con ácido carboxílico se quiere decir un poliéster que predominantemente tiene grupos terminales ácido carboxílico.

30 El poliéster funcionalizado con ácido carboxílico es un poliéster que tiene un índice de acidez que es mayor que su índice de hidroxilo. Generalmente, un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de acidez entre 14 y 120 mg de KOH/g de poliéster, mientras que el índice de hidroxilo del poliéster es menor que 10 mg de KOH/g de poliéster. El índice de acidez (AV) y el índice de hidroxilo (OHV) de un poliéster se pueden medir
35 valorimétricamente según ISO 2114-2000 e ISO 4629-1978, respectivamente. Un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico se puede preparar seleccionando las condiciones de síntesis y la relación de alcoholes y ácidos carboxílicos o anhídridos, de tal manera que haya un exceso de ácido carboxílico o anhídrido con respecto al alcohol para formar un poliéster que tiene grupos terminales ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico.

Con “ramificado” se quiere decir que el poliéster tiene una funcionalidad de más de 2,0.

40 En la presente invención, curar se usa de forma intercambiable con los términos reticulación o curado, mientras que el revestimiento en polvo es el objeto derivado de curar la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la presente invención. Por “curado” se quiere decir aquí el proceso de “endurecer” el material. Preferiblemente, el curado de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo tiene lugar solamente usando energía térmica. Por claridad, en el contexto de la invención, la expresión energía térmica no incluye curado inducido por UV o por haz de electrones. El curado con energía térmica se usa de forma intercambiable con la expresión curado por calor o curado térmico.

45 En el contexto de la presente invención, con “composición termoendurecible de revestimiento en polvo” se quiere decir una mezcla de componentes que forman un material similar a polvo, mezcla la cual es sólida o semisólida a temperatura ambiente, y mezcla la cual tiene la capacidad para formar una red irreversiblemente reticulada (la denominada “forma curada”). En la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la presente invención, la reticulación transcurrirá vía la formación de enlaces covalentes permanentes a través de reacciones químicas entre grupos funcionales del poliéster, que tiene grupos funcionales que son capaces de reaccionar con
50 grupos oxiránicos, y el agente de reticulación (habitualmente también denominado agente de curado o curante), que es un compuesto que tiene grupos oxiránicos. Si estuvieran también presentes otras resinas en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la presente invención, sus grupos funcionales – si son capaces de reaccionar con grupos oxiránicos – también pueden reaccionar con el agente de reticulación. Como resultado de estas reacciones de reticulación, la forma curada de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo
55 (composición termoendurecible de revestimiento en polvo reticulada) se convierte en un material “endurecido”, esto es, un material que ya no fluye más, ni se puede fundir.

Por “polvo” se quiere decir aquí una colección de partículas sólidas en las que las partículas individuales tienen un tamaño máximo de partículas de como máximo 130 μm a 23°C, por ejemplo un tamaño de partículas de como máximo 110 μm , por ejemplo de como máximo 90 μm a 23°C.

5 La expresión “revestimiento en polvo”, como se usa aquí, es la forma parcial o completamente curada (reticulada) de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención. En otras palabras, la composición en polvo deriva del curado parcial o total de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo.

10 Los grupos funcionales del poliéster que son capaces de reaccionar con grupos oxiránicos son grupos terminales (= grupos extremos) que están localizados en el extremo o extremos de la estructura macromolecular del poliéster (incluyendo grupos terminales en cadenas laterales, cadenas laterales las cuales forman parte de la cadena macromolecular principal y más larga – cuando se compara con las cadenas laterales -) de cada molécula de poliéster. En el caso de un poliéster funcionalizado con ácido carboxílico, los grupos funcionales del poliéster que son capaces de reaccionar con grupos oxiránicos son grupos terminales ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico.

15 En el contexto de la presente invención, el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, que es capaz de reaccionar con un agente de reticulación que tiene grupos oxiránicos, se denomina como “el poliéster”.

20 El uso de cantidades elevadas de alcoholes polihidroxilados más baratos, tales como, por ejemplo, etilenglicol (EG) o dietilenglicol (DEG), está directamente asociado con un “bajo coste”. Más específicamente, la cantidad de alcoholes polihidroxilados más baratos es mayor que 1% en moles, más preferiblemente es mayor que 5% en moles, más preferiblemente es mayor que 10% en moles, por ejemplo es mayor que 11% en moles, basada en la cantidad total de alcoholes difuncionales usados para la preparación del poliéster de la invención.

25 En el contexto de la presente invención, los revestimientos en polvo que se caracterizan por tener un buen aspecto son aquellos revestimientos en polvo que no presentan defectos superficiales tales como formación de cráteres, formación de poros, ojos de pez. La formación de cráteres significa aquí y en lo sucesivo la formación de una depresión con forma de bol en una pintura o barniz. Con ojos de pez se quiere decir aquí y en lo sucesivo un defecto en una pintura que se manifiesta por sí mismo por la reptación de pintura viscosa en un patrón reconocido que se asemeja a pequeñas depresiones u “ojos de pez”. Con poro se quiere decir aquí y en lo sucesivo un defecto de la película caracterizado por pequeños fallos semejantes a poros en un revestimiento, que se extienden totalmente a lo largo de la película aplicada y tienen el aspecto general de alfilerazos cuando son vistos mediante luz reflejada. La inspección de las superficies de los revestimientos en polvo se realiza visualmente.

30 En la bibliografía, la expresión lisura se denomina también flujo. La lisura de los revestimientos en polvo derivada con el curado total de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo correspondientes de la presente invención se determinó comparando la lisura del revestimiento con paneles de Lisura de Revestimiento en Polvo PCI (ACT Test Panels Inc., APR22163 (A) Lote: 50708816) a un grosor de aproximadamente 60 μm . La puntuación de la lisura es de 1 a 10, representando 1 el revestimiento más rugoso, y representando 10 el revestimiento más liso. Para las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención, son deseables sus revestimientos en polvo correspondientes que presentan lisuras iguales o mayores que 3. Como se presenta aquí, la lisura aceptable de un revestimiento en polvo es una lisura de al menos PCI 3, preferiblemente al menos PCI 4.

40 La resistencia a impacto inverso (RIR) (in/lbs, 1 in/lbs = 0,055997 m/kg) de los revestimientos en polvo de la presente invención se ensayó según ASTM D 2794, con una bola de 5/8”, 1 día después de que tuviese lugar el curado (180°C durante 20 minutos) de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo correspondiente y a un grosor de película de 60 μm o 75 μm . Con suficiente resistencia a impacto inverso de un revestimiento en polvo se quiere decir que los revestimientos en polvo preparados a partir de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la presente invención, cuando se cura a 180°C durante 20 minutos, soporta un impacto inverso de 160 in/lbs sin deslaminarse ni agrietarse (para detalles, véase el ensayo de RIR como se describe en la sección experimental).

50 La corrosión es la desintegración de un material en sus átomos constituyentes debido a reacciones químicas con su entorno. La corrosión es un proceso electroquímico que conduce a la ruptura de propiedades esenciales en un material debido a reacciones electroquímicas con su entorno, y se produce típicamente sobre superficies expuestas. Este tipo de daño afecta habitualmente a materiales metálicos, y produce típicamente óxidos y/o sales del metal original. Los métodos para reducir la actividad de la superficie expuesta, tal como pasivación y conversión en cromatos, pueden incrementar la resistencia a la corrosión del metal. En el contexto de la invención, con resistencia a la corrosión se quiere decir la capacidad para soportar la corrosión. Revistiendo el material metálico (el sustrato), el sustrato se puede proteger de reacciones electroquímicas con su entorno, conduciendo de este modo a un menor deterioro del sustrato y de este modo a una vida útil más prolongada del sustrato. Un revestimiento proporciona una barrera de material resistente a la corrosión entre el entorno dañino y el sustrato. La resistencia a la corrosión de un sustrato revestido se puede medir usando el ensayo de pulverización de sal neutra según ISO 9227-2006, por ejemplo como se describe en la sección experimental más abajo. En el contexto de la presente invención, la resistencia a la corrosión se evalúa y se debería evaluar usando como referencia un sustrato metálico, acero

laminado en frío que se sabe generalmente que es acero no tratado, esto es, acero que no ha sufrido un pretratamiento de la superficie para mejorar su resistencia a la corrosión.

Los revestimientos en polvo de la presente invención tienen buena resistencia a la corrosión en sustratos metálicos si presentan una reptación media menor que 7 mm, más preferiblemente menor que 6 mm, incluso más preferiblemente menor que 5 mm, lo más preferible menor que 4 mm, por ejemplo menor que 3 mm, por ejemplo menor que 2,2 mm, por ejemplo menor que 1,6 mm desde la raya, cuando se somete durante 480 horas al ensayo de pulverización de sal neutra (NSS) según ISO 9227-2006. En los Ejemplos se dan más detalles de la evaluación de la resistencia a la corrosión. La evaluación de la resistencia a la corrosión llevada a cabo en sustratos de acero laminado en frío según el ensayo de NSS descrito en ISO 9227-2006, no se debería de confundir o comparar con los datos de NSS derivados de sustratos de acero revestidos en los que el acero se sometió a un pretratamiento de la superficie a fin de mejorar su resistencia a la corrosión. Los sustratos de acero tratados con fosfato de cinc son ejemplos típicos de sustratos de acero con resistencia mejorada a la corrosión debido al pretratamiento de la superficie del acero con fosfato o fosfatos de cinc. Típicamente, los datos de NSS (reptación media a partir de la raya) derivados de superficies de acero no tratadas son mayores que los datos de NSS derivados de sustratos de acero tratados en la superficie mejorados frente a la corrosión.

En el contexto de la presente invención, como pretratamiento de superficie de un sustrato metálico se quiere decir sólo cualquier revestimiento o tratamiento que reaccione con el sustrato y se integre con él. Es una película producida mediante modificación química o electroquímica de la superficie metálica, de manera que el revestimiento formado es una parte integrante de la superficie. Se debería señalar que todos los procedimientos de pretratamiento eficaces comienzan con una limpieza rigurosa, habitualmente con una disolución alcalina. La limpieza es crítica para la formación de un pretratamiento de calidad elevada. Por claridad, en el contexto de la presente invención, la limpieza típica, por ejemplo desengrasado de una superficie metálica, no se considera como pretratamiento de la superficie metálica. Un buen pretratamiento de la superficie metálica pasiva la superficie metálica/de óxido metálico, evitando o reduciendo de ese modo la tasa de reacciones de corrosión electroquímica. También sella la superficie metálica, proporciona una superficie humectable, uniformemente rugosa para la adhesión mecánica, y aleja el agua (humedad) de la interfaz entre el metal y el revestimiento orgánico. El agua en una interfaz conduce a pérdida de adhesión y/o a corrosión. El tipo más habitual de pretratamiento es un fosfato metálico. Una disolución acuosa de ácido fosfórico (con o sin iones metálicos) se aplica a la superficie metálica mediante inmersión o pulverización. Un proceso electroquímico provoca la disolución de parte del metal, que forma una sal de fosfato soluble, incrementando el pH en la interfaz metal-disolución debido a otro producto de la ciencia electroquímica que tiene que ver con la duración entre electricidad y cambios químicos. Un tratamiento simple usado habitualmente para acero en revestimientos industriales es fosfato de hierro amorfo, producido mediante exposición a ácido fosfórico. Para aplicaciones más exigentes, tales como las de automoción, la elección es fosfato de cinc. El proceso electroquímico es como antes, pero con ion cinc en la disolución de ácido fosfórico. El producto principal es fosfato de cinc cristalino, aunque también se producen cristales de fosfato de cinc-hierro. La mayoría de los baños de pretratamiento contienen ahora otros iones bivalentes (que poseen una valencia de dos) disueltos además de cinc, por lo que un pretratamiento puede incluir $(Zn_2)Mn(PO_4)_2$, $(Zn_2)Ni(PO_4)_2$ o $ZnMnNi(PO_4)_2$. El tamaño, forma y estructura de los cristales de fosfato dependen de las condiciones del baño, y de si el procedimiento es por inmersión o por pulverización. Aunque se puede pensar en los fosfatos de cinc como revestimientos, son en cierto modo porosos, lo que permite que los inhibidores de la corrosión alcancen a la superficie metálica y, en el caso de electrorrevestimientos, permite que se produzca el proceso de electrodeposición. El procedimiento con fosfato de cinc incluye un aclarado sellante final que reviste cualquier sustrato desnudo y elimina fosfato suelto, amorfo y de mala calidad. Históricamente, estos aclarados se han basado en cromo, pero existe un número de aclarados sin cromo, algunos de los cuales dan un comportamiento que se aproxima al de los aclarados de cromo. Además de los fosfatos de cinc, los pretratamientos para aluminio y aleaciones de aluminio incluyen fosfato de cromo, cualquier sal de ácido crómico, cromato de cromo (cromato de oro), otros tratamientos con cromatos, y anodización. Se han desarrollado pretratamientos poliméricos/con ácido de halógeno sin cromo, y están aumentando su cuota en el mercado. Dan un comportamiento comparable a los tratamientos de cromato, y las versiones más modernas deberían ser incluso mejores. Por razones tanto de comportamiento como medioambientales, suplantarán los productos a base de cromato.

Para todos los límites superiores e inferiores de cualesquiera parámetros dados aquí, el valor límite está incluido en cada intervalo para cada parámetro. Todas las combinaciones de valores mínimos y máximos de los parámetros descritos aquí se pueden usar para definir los intervalos de parámetros para diversas realizaciones y preferencias de la invención.

Los poliésteres adecuados para uso en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la presente invención se pueden basar, por ejemplo, en una realización de condensación entre monómeros funcionalizados con alcohol y monómeros funcionalizados con ácido carboxílico. El poliéster se puede preparar según procedimientos convencionales mediante esterificación o transesterificación, opcionalmente en presencia de catalizadores habituales de la esterificación, por ejemplo óxido de dibutilestaño o titanato de tetrabutilo. Las condiciones de preparación y la relación COOH/OH se pueden seleccionar para obtener productos finales que tienen un índice de ácidoez y/o un índice de hidroxilo en el intervalo seleccionado de valores.

5 El poliéster de la invención se prepara a partir de al menos los siguientes monómeros: un aromático difuncional, en el que el ácido aromático difuncional es una combinación de ácido tereftálico (TPA) y ácido isoftálico (IPA), opcionalmente un ácido graso y/o su anhídrido correspondiente, un monómero al menos trifuncional, un alcohol difuncional, en el que el alcohol difuncional es una combinación de al menos etilenglicol y/o dietilenglicol y neopentilglicol. Por claridad, se añade que la cantidad total de monómeros a partir de los que se prepara el poliéster suma 100% en moles. Preferiblemente, la suma de la cantidad de ácido aromático difuncional y/o su correspondiente anhídrido, el ácido graso y/o su correspondiente anhídrido, el monómero al menos trifuncional, y la combinación de etilenglicol y neopentilglicol, o de dietilenglicol y neopentilglicol, o de etilenglicol, dietilenglicol y neopentilglicol, es al menos 90% en moles, más preferiblemente al menos 95% en moles, por ejemplo al menos 97% en moles, por ejemplo 100% en moles.

15 Los ejemplos de monómeros funcionalizados con ácido carboxílico, adecuados para uso en el poliéster, incluyen, por ejemplo, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-oxibisbenzoico, ácido tetrahidroftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido hexahidrotereftálico (ácido ciclohexanodicarboxílico), ácido ftálico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido adípico, ácido succínico, ácido maleico y ácido fumárico. Estos monómeros funcionalizados con ácido carboxílico se pueden usar como tales, o, en tanto estén disponibles, como sus anhídridos, cloruros de ácido o ésteres de alquilo inferior. Preferiblemente, los monómeros funcionalizados con ácido carboxílico son ácidos carboxílicos.

En la preparación del poliéster también se pueden usar ácidos aromáticos monocarboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido terc-butilbenzoico o ácido hexahidrobencico.

20 El poliéster de la invención se prepara a partir de al menos un ácido aromático difuncional. El ácido aromático difuncional se elige preferiblemente del grupo de ácido isoftálico, ácido tereftálico, y una combinación de los mismos. Más preferiblemente, el ácido aromático difuncional es ácido tereftálico, ya que éste incrementará la resistencia a impacto del revestimiento en polvo que resulta de una composición de revestimiento en polvo que comprende el poliéster.

25 Preferiblemente, el poliéster de la invención se prepara a partir de ácido tereftálico (TPA) y ácido isoftálico (IPA). La relación molar de TPA a IPA no es mayor que 12,4. Más preferiblemente, la relación molar de TPA a IPA es menor que 12, lo más preferible menor que 11,5, por ejemplo menor que 11, por ejemplo menor que 10,5, por ejemplo menor que 10, por ejemplo menor que 9,5, por ejemplo menor que 9, por ejemplo menor que 9, por ejemplo menor que 8,5, por ejemplo menor que 8, por ejemplo menor que 7,5, por ejemplo menor que 7. Preferiblemente, la relación molar de TPA a IPA es mayor que 0,1, más preferiblemente es mayor que 0,2, incluso más preferiblemente es mayor que 0,3, lo más preferible es mayor que 0,5, por ejemplo es mayor que 0,7, por ejemplo es mayor que 1, más preferiblemente es mayor que 2, incluso más preferiblemente es mayor que 3, lo más preferible es menor que 4, por ejemplo mayor que 4,5, por ejemplo mayor que 5, por ejemplo mayor que 5,5, por ejemplo mayor que 5,60, por ejemplo mayor que 5,62.

35 La cantidad de ácido tereftálico es preferiblemente de 30 a 50% en moles. Por ejemplo, la cantidad de ácido tereftálico es preferiblemente al menos 25, más preferiblemente al menos 35% en moles. Más preferiblemente, la cantidad de ácido tereftálico es como máximo 45% en moles. La cantidad de ácido isoftálico es preferiblemente de 0 a 15% en moles. Preferiblemente, la cantidad de ácido isoftálico es al menos 1% en moles. Sin embargo, también es posible que el monómero de ácido isoftálico en el poliéster se sustituye completamente por otro monómero, por ejemplo por ácido adípico. En el caso en el que se use ácido isoftálico en la preparación del poliéster según la invención, preferiblemente, la relación molar en % en el poliéster de ácido tereftálico a ácido isoftálico es por ejemplo de 3:1 a 10:1.

45 El poliéster de la invención se prepara opcionalmente a partir de al menos un ácido graso. La cantidad de ácido graso que se usa para la preparación del poliéster es, por ejemplo, de 0,5 a 5% en moles, preferiblemente la cantidad de ácido graso no es mayor que 3,0% en moles, por ejemplo no mayor que 2,0% en moles, por ejemplo no mayor que 1,8% en moles, basada en el poliéster de la invención. Preferiblemente, la cantidad de ácido graso es mayor que 0,5% en moles, por ejemplo mayor que 0,7% en moles, por ejemplo mayor que 0,9% en moles, por ejemplo mayor que 1% en moles, basada en el poliéster de la invención.

50 Los ácidos grasos son una clase de lípidos. Los lípidos son un grupo amplio de moléculas de origen natural que incluyen grasas, ácidos grasos, aceites, ceras, esteroides, vitaminas solubles en grasas (tales como vitaminas A, D, E y K), monoglicéridos, diglicéridos, fosfolípidos, glucolípidos y otros.

55 Un ácido graso es un ácido carboxílico a menudo con una cola (cadena) alifática no ramificada larga, que puede estar saturada o insaturada. Los ácidos carboxílicos tan cortos como ácido butírico (4 átomos de carbono) se consideran ácidos grasos, mientras que se puede suponer que los ácidos grasos derivados de grasas y aceites naturales tienen al menos ocho átomos de carbono, ácido caprílico (ácido octanoico). Los ácidos grasos naturales más abundantes tienen un número par de átomos de carbono debido a que su biosíntesis implica acetil-CoA, una coenzima que posee un grupo de dos átomos de carbono. Los ácidos grasos se producen mediante la hidrólisis de enlaces de éster en una grasa o aceite biológico (los cuales son glicéridos), con eliminación de glicerol. Los ácidos grasos son ácidos monocarboxílicos alifáticos derivados de o contenidos en forma esterificada en una grasa aceite o

cera animal o vegetal. Los ácidos grasos naturales tienen habitualmente una cadena de 4 a 28 carbonos (habitualmente no ramificados y de número par).

Además de la saturación, los ácidos grasos son cortos, medios o largos. Los ácidos grasos de cadena corta (SCFA) son ácidos grasos con menos de 6 carbonos en su estructura química. Los ácidos grasos de cadena media (MCFA) son ácidos grasos con 6-12 carbonos en su estructura química, que pueden formar triglicéridos de cadena media. Los ácidos grasos de cadena larga (LCFA) son ácidos grasos con más de 12-21 carbonos en sus estructuras químicas. Los ácidos grasos de cadena muy larga (VLCFA) son ácidos grasos con más de 22 carbonos en sus estructuras químicas. En la presente invención, los ácidos grasos tienen preferiblemente al menos 6 carbonos en su estructura química, más preferiblemente tienen al menos 8 átomos de carbono, incluso más preferiblemente tienen al menos 10 átomos de carbono, lo más preferible tienen al menos 12 átomos de carbono, por ejemplo tienen al menos 14 átomos de carbono en su estructura química. En la presente invención, los ácidos grasos tienen preferiblemente como máximo 100 carbonos en su estructura química, más preferiblemente tienen como máximo 80 átomos de carbono, incluso más preferiblemente tienen como máximo 60 átomos de carbono, lo más preferible tienen como máximo 40 átomos de carbono, por ejemplo tienen como máximo 36 átomos de carbono, por ejemplo tienen como máximo 30 átomos de carbono en su estructura química.

Los ácidos grasos ejemplares incluyen, pero no se limitan a, ácido miristoleico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$], ácido palmitoleico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$], ácido oleico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$], ácido linoleico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$], ácido linolénico [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$], ácido pinolénico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$], ácido palmítico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$], ácido oleico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$], ácido α -alfa-linolénico [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$], ácido araquidónico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$], ácido eicosapentaenoico [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$], ácido erúgico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$], ácido docosahexaenoico [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$], ácido esteárico [$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$], ácido ricinoleico [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$], ácido 2-etilhexano, ácido versático, ácido láurico, y ácidos grasos contenidos en aceites naturales tales como aceite de coco, taloil, aceite de haba de soja, mezclas y combinaciones de los mismos. Los preferidos son ácidos grasos saturados, más preferiblemente ácido esteárico.

Como se usa aquí, la expresión "ácido graso" incluye derivados de ácidos grasos, tales como, por ejemplo, anhídridos de ácido graso, o ésteres de ácido graso, adecuados para el uso en los presentes poliésteres. Por claridad, las expresiones "ácido graso" y/o "su anhídrido correspondiente" no incluye sales de ácidos grasos. La sal de ácido graso es una sal de metal bivalente de un ácido graso.

En el contexto de la presente invención, el poliéster se puede preparar a partir de una sal de ácido graso. Preferiblemente, la sal de ácido graso usada para la preparación del poliéster se usa en una cantidad de no más de 0,59% en moles, más preferiblemente no más de 0,50% en moles, incluso más preferiblemente no más de 0,40% en moles, lo más preferible no más de 0,30% en moles, por ejemplo no más de 0,2% en moles, por ejemplo no más de 0,1% en moles basada en el poliéster, por ejemplo el poliéster no se prepara a partir de una sal de ácido graso.

En el contexto de la presente invención, la composición (termoendurecible de revestimiento en polvo) puede tener una sal de ácido graso de no más de 0,59% en moles, más preferiblemente no más de 0,50% en moles, incluso más preferiblemente no más de 0,40% en moles, lo más preferible no más de 0,30% en moles, por ejemplo no más de 0,2% en moles, por ejemplo no más de 0,1% en moles basado en el poliéster, por ejemplo la composición (termoendurecible de revestimiento en polvo) no tiene sal de ácido graso.

En una realización preferida, la presente invención se refiere a un poliéster según la invención, en el que

- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico se prepara a partir de al menos los siguientes monómeros: un ácido aromático difuncional, siendo el ácido aromático difuncional una combinación de ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico (IPA), un monómero al menos trifuncional y un alcohol difuncional, siendo el alcohol difuncional una combinación de al menos etilenglicol (EG) y/o dietilenglicol (DEG) y neopentilglicol (NPG), y preferiblemente en el que el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico no se prepara a partir de una sal de ácido graso, y en el que
- la relación molar de TPA a IPA en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es como máximo 12,4, y
- la funcionalidad del poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es de 2,15 a 4,0, y

- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de acidez de 14 a 80 mg de KOH/g de resina, y
- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 40°C.

5 En otra realización, la presente invención se refiere a un poliéster según la invención en el que

- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico se prepara a partir de al menos los siguientes monómeros: un ácido aromático difuncional, siendo el ácido aromático difuncional una combinación de TPA, IPA, un ácido graso y/o su anhídrido correspondiente y/o su éster correspondiente, un monómero al menos trifuncional y un alcohol difuncional, siendo el alcohol difuncional una combinación de al menos EG y/o DEG y NPG, y
- la cantidad del ácido graso y/o su anhídrido correspondiente y/o su éster correspondiente es de 0,5 a 5% en moles basada en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico.

15 El poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico de la realización anterior, cuando se usa en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo junto con un agente de reticulación que tiene grupos oxiránicos y opcionalmente un catalizador del curado epoxídico (en una cantidad de al menos 0,3% p/p basada en el poliéster), y al curar dichas composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, dan revestimientos en polvo de bajo coste que presentan una resistencia mejorada a la corrosión en sustratos de acero, y en particular acero laminado en frío, así como buen aspecto y suficiente resistencia a impacto. Además, dichos revestimientos en polvo de bajo coste y resistentes a la corrosión pueden presentar una buena lisura.

20 Con un monómero al menos trifuncional se quiere decir que el monómero tiene al menos tres grupos funcionales. Por ejemplo, el monómero al menos trifuncional se puede elegir del grupo de un ácido carboxílico al menos trifuncional, un alcohol al menos trifuncional, un ácido hidroxicarboxílico al menos trifuncional, y sus mezclas.

25 Un ácido carboxílico al menos trifuncional es un monómero que tiene al menos tres grupos funcionales "ácido carboxílico". Un grupo anhídrido de ácido carboxílico debería contar como dos grupos "ácido carboxílico". La suma de los grupos ácido carboxílico debería ser al menos tres; por ejemplo, un monómero que tiene un grupo anhídrido y un grupo ácido carboxílico ex, en el contexto de la presente invención, un ácido carboxílico trifuncional.

30 Los ejemplos de ácidos carboxílicos al menos trifuncionales incluyen, pero no se limitan a, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, y ácido piromelítico. Preferiblemente, si se usa un ácido carboxílico o anhídrido al menos trifuncional en la preparación del poliéster, se usa ácido trimelítico o anhídrido trimelítico. En caso de que se prepare un poliéster que tiene un índice de acidez por encima de 60 mg de KOH/g de poliéster, se prefiere particularmente ácido trimelítico y/o anhídrido trimelítico.

35 Un ácido hidroxicarboxílico al menos trifuncional es un monómero que tiene grupos funcionales tanto ácido carboxílico (anhídrido) como alcohol. La suma de los grupos "ácido carboxílico" y alcohol debería ser al menos tres. También aquí, un grupo anhídrido de ácido carboxílico se cuenta como dos grupos "ácido carboxílico". Un ejemplo de un ácido hidroxicarboxílico al menos trifuncional es ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

Un alcohol al menos trifuncional es un monómero que tiene al menos tres grupos alcohólicos. Un alcohol al menos trifuncional se puede usar en la preparación del poliéster. Los ejemplos de alcoholes al menos trifuncionales incluyen glicerol, hexanotriol, trimetiloetano, trimetilopropano, pentaeritritol y sorbitol. Preferiblemente, si en la preparación del poliéster se usa un alcohol al menos trifuncional, se usa trimetilopropano.

40 La cantidad y elección de monómero al menos trifuncional para la preparación del poliéster determina la funcionalidad del poliéster. En el contexto de la presente invención, con funcionalidad (f) del poliéster se quiere decir la cantidad media de grupos funcionales ácido carboxílico capaces de reaccionar con grupos oxirano por molécula del poliéster. La funcionalidad f para el poliéster que tiene un cierto M_n (valor teórico) y un índice de acidez (AV) se calcula según la siguiente ecuación:

$$45 \quad f = (M_n \times AV)/56110$$

Preferiblemente, el poliéster tiene una funcionalidad de al menos 2,15, más preferiblemente de al menos 2,2, incluso más preferiblemente de al menos 2,25, por ejemplo de al menos 2,3. Por ejemplo, el poliéster tiene una funcionalidad de como máximo 4, por ejemplo de como máximo 3,5, por ejemplo de como máximo 3,0, por ejemplo de como máximo 2,8, por ejemplo de como máximo 2,75, por ejemplo de como máximo 2,65, por ejemplo de como máximo 2,6. Por ejemplo, el poliéster puede tener una funcionalidad de 2,15 a 4,0, por ejemplo el poliéster puede tener una funcionalidad de 2,3 a 3,0.

El peso molecular medio numérico (M_n) se define según lo siguiente:

$$M_n = (\sum_i N_i M_i) / (\sum_i N_i)$$

en la que N_i es el número de moléculas del peso molecular M_i .

El M_n se calcula (valor teórico) multiplicando la funcionalidad seleccionada (f) por 56110 y dividiendo su resultado entre el índice de acidez seleccionado (AV) (mg de KOH/g del poliéster), según la siguiente ecuación:

$$M_n = (56110 \times f) / AV$$

5 El peso molecular medio numérico (M_n) (valor teórico) del poliéster puede estar por ejemplo en el intervalo de 1000 a 10000 g/mol. Preferiblemente, el M_n del poliéster oscila de 1200 a 8000 g/mol, y lo más preferible, el M_n del poliéster oscila de 1400 a 7500 g/mol.

10 Los alcoholes adecuados, que pueden reaccionar con ácidos carboxílicos para obtener un poliéster, incluyen dioles alifáticos. Los ejemplos adecuados de alcoholes incluyen etilenglicol (EG), propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,4-diol, butano-1,3-diol, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3 (= neopentilglicol) (NPG), hexano-2,5-diol, hexano-1,6-diol, 2,2-bis-(4-hidroxi-ciclohexil)-propano (bisfenol-A hidrogenado), 1,4-dimetilolciclohexano, dietilenglicol (DEG), dipropilenglicol, 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]propano, el éster hidroxipiválico de neopentilglicol, 2-etil,2-butilpropanodiol-1,3 (= butiletilpropanodiol), 2-etil,2-metilpropanodiol-1,3 (= etilmetilpropanodiol).

15 El poliéster según la invención se prepara a partir de un alcohol difuncional, en el que el alcohol difuncional es una combinación de al menos etilenglicol y/o dietilenglicol y neopentilglicol, por ejemplo una combinación de al menos etilenglicol y neopentilglicol, una combinación de al menos dietilenglicol y neopentilglicol, o una combinación de al menos etilenglicol, dietilenglicol y neopentilglicol.

20 La cantidad de NPG usada para la preparación del poliéster de la invención oscila generalmente de 1 hasta 99% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales. Preferiblemente, la cantidad de NPG es al menos 5% en moles, más preferiblemente al menos 8% en moles, incluso más preferiblemente al menos 10% en moles, lo más preferible al menos 15% en moles, por ejemplo al menos 19% en moles, en la cantidad total de alcoholes difuncionales usados para la preparación del poliéster de la invención. Preferiblemente, la cantidad de NPG es como máximo 98% en moles, más preferiblemente como máximo 96% en moles, incluso más preferiblemente como máximo 94% en moles, lo más preferible como máximo 92% en moles, por ejemplo como máximo 90% en moles, por ejemplo como máximo 89% en moles, por ejemplo como máximo 80% en moles, por ejemplo como máximo 70% en moles, por ejemplo como máximo 65% en moles, por ejemplo como máximo 55% en moles, por ejemplo como máximo 45% en moles, por ejemplo como máximo 40% en moles, por ejemplo como máximo 36% en moles, en la cantidad total de alcoholes difuncionales usados para la preparación del poliéster de la invención.

30 La cantidad de alcohol difuncional distinto de NPG, por ejemplo EG y/o DEG, usada para la preparación del poliéster de la invención oscila generalmente de 1 hasta 99% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales. Preferiblemente, la cantidad de alcohol difuncional distinto de NPG es al menos 1% en moles, más preferiblemente al menos 2% en moles, incluso más preferiblemente al menos 3% en moles, lo más preferible al menos 5% en moles, por ejemplo al menos 7% en moles, por ejemplo al menos 9% en moles, por ejemplo al menos 11% en moles, en la cantidad total de alcoholes difuncionales (por claridad, incluyendo NPG) usados para la preparación del poliéster de la invención. Preferiblemente, la cantidad de alcohol difuncional distinto de NPG es como máximo 98% en moles, más preferiblemente como máximo 96% en moles, incluso más preferiblemente como máximo 94% en moles, lo más preferible como máximo 92% en moles, por ejemplo como máximo 90% en moles, por ejemplo como máximo 89% en moles, por ejemplo como máximo 87% en moles, por ejemplo como máximo 85% en moles, por ejemplo como máximo 83% en moles, por ejemplo como máximo 81% en moles, por ejemplo como máximo 80% en moles, en la cantidad total de alcoholes difuncionales usados para la preparación del poliéster de la invención.

En otra realización, la presente invención se refiere a un poliéster según la invención, en el que

- la cantidad de EG y/o DEG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 1% en moles hasta como máximo 90% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- 45 - la cantidad de NPG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 10% en moles hasta como máximo 90% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico.

50 El % de relación molar de etilenglicol a neopentilglicol, o el % de relación molar de dietilenglicol a neopentilglicol, es preferiblemente de 1:1 a 6:1. Más preferiblemente, el % de relación molar de etilenglicol a neopentilglicol, o el % de relación molar de etilenglicol a neopentilglicol, es al menos 2:1 y/o como máximo 5:1.

En otra realización, la presente invención se refiere a un poliéster según la invención, en el que

- la relación molar de TPA a IPA en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 5,62 y como máximo 12,4, y

- la cantidad de EG y/o DEG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 11% en moles hasta como máximo 81% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- la cantidad de NPG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 19% en moles hasta como máximo 89% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico.

El poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico de la realización anterior, cuando se usa en composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo junto con un agente de reticulación que tiene grupos oxiránicos y opcionalmente un catalizador del curado epoxídico (en una cantidad de al menos 0,3% p/p basada en el poliéster), y al curar dichas composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo, da revestimientos en polvo de bajo coste que presentan una resistencia a la corrosión incluso mejor en sustratos de acero, y en particular acero laminado en frío, así como un buen aspecto y suficiente resistencia a impacto. Además, dichos revestimientos en polvo de bajo coste y resistentes a la corrosión pueden presentar una buena lisura.

En una realización preferida de la presente invención, el alcohol difuncional es una combinación de dietilenglicol, etilenglicol y neopentilglicol, ya que esto hace una combinación de monómeros comercialmente atractiva.

Por ejemplo, la cantidad de dietilenglicol presente en el poliéster es de 0,5 a 15% en moles, preferiblemente de 0,5 a 10% en moles. Por ejemplo, la cantidad de etilenglicol es de 0,5 a 40% en moles. Preferiblemente, la cantidad de etilenglicol es como máximo 35 y/o preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 15% en moles. Por ejemplo, la cantidad de neopentilglicol es de 5 a 30% en moles. Preferiblemente, la cantidad de neopentilglicol es al menos 6% en moles y/o preferiblemente como máximo 25% en moles, por ejemplo como máximo 15% en moles.

Preferiblemente, el poliéster de la invención se prepara a partir de los siguientes monómeros: trimetilolpropano, neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, ácido tereftálico y/o su anhídrido correspondiente, ácido isoftálico y/o su anhídrido correspondiente, ácido esteárico y/o su anhídrido correspondiente, y opcionalmente ácido adípico y/o su anhídrido correspondiente, en el que la suma de la cantidad de estos monómeros asciende a 100% en moles.

El poliéster se puede preparar según procedimientos convencionales mediante esterificación o transesterificación, opcionalmente en presencia de catalizadores de la esterificación habituales, por ejemplo óxido de dibutilestaño o titanato de tetrabutilo.

El poliéster funcionalizado con ácido carboxílico de la invención tiene un índice de acidez de 14 a 80 mg de KOH/g de poliéster. Preferiblemente, el poliéster funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de acidez de al menos 18 mg de KOH/g de poliéster, más preferiblemente de al menos 20 mg de KOH/g de poliéster, por ejemplo de al menos 25 mg de KOH/g de poliéster, por ejemplo de al menos 30 mg de KOH/g de poliéster. Preferiblemente, el poliéster funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de acidez de como máximo 77, más preferiblemente de como máximo 76 mg de KOH/g de poliéster, incluso más preferiblemente de como máximo 75 mg de KOH/g de poliéster.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del poliéster es preferiblemente al menos 40°C, más preferiblemente al menos 45°C, incluso más preferiblemente al menos 50°C. La temperatura de transición vítrea (T_g) del poliéster es preferiblemente como máximo 100°C, más preferiblemente como máximo 90°C, incluso más preferiblemente como máximo 80°C, lo más preferible como máximo 70°C. Preferiblemente, el poliéster es amorfo, esto es, el poliéster sólo tiene una temperatura de transición vítrea y no tiene una temperatura de fusión.

La temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) se determinan en el contexto de la presente invención usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un Mettler Toledo, TA DSC821, calentando una muestra de 10 mg desde 20°C hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de 40°C/minutos, manteniendo la muestra a 150°C durante 15 minutos y enfriando subsiguientemente la muestra hasta 0°C a una velocidad de enfriamiento de 40°C/min., manteniendo la muestra a 0°C durante 30 segundos y volviendo a calentar la muestra hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min., y registrando el flujo de calor. La temperatura de fusión de un material cristalino se registra a través del pico de fusión del termograma del segundo calentamiento. La temperatura de transición vítrea se determina a partir de la señal de transición de etapa en el termograma del segundo calentamiento como la temperatura a la que se produce la mitad de la altura de la transición de etapa.

El poliéster tiene preferiblemente una viscosidad a 160°C de como máximo 150 Pa.s, más preferiblemente el poliéster tiene una viscosidad de como máximo 125 Pa.s, y lo más preferible, el poliéster tiene una viscosidad de como máximo 100 Pa.s, por ejemplo el poliéster tiene una viscosidad de como máximo 80 Pa.s. Preferiblemente, el poliéster tiene una viscosidad a 160°C de como máximo 5 Pa.s, más preferiblemente el poliéster tiene una viscosidad de al menos 10 Pa.s, incluso más preferiblemente el poliéster tiene una viscosidad de al menos 19 Pa.s. La viscosidad del poliéster se mide a 160°C usando un reómetro de cono y plato, el Brookfield CAP 2000+, con husillo CAP-S-05 a 21 rpm (velocidad de cizallamiento 70 s⁻¹).

En otro aspecto, la invención se refiere a una composición que comprende el poliéster según la invención y un catalizador del curado epoxídico elegido del grupo de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario,

aminas terciarias, fosfinas terciarias, y sus mezclas. Los ejemplos adecuados de catalizadores del curado epoxídico incluyen sales de amonio cuaternario, tales como, por ejemplo, haluros de octiltrimetilamonio, haluros de deciltrimetilamonio, haluros de dodeciltrimetilamonio, haluros de tetradeciltrimetilamonio, haluros de hexadeciltrimetilamonio, haluros de octadeciltrimetilamonio, haluros de didodecildimetilamonio, haluros de ditetradecilmonometilamonio, haluros de dihexadecilmonometilamonio, haluros de diseboalquilmonometilamonio, haluros de trioctilamonio, haluros de tridecilamonio, haluros de tridodecilamonio, o mezclas de cualquiera de ellos; sales de fosfonio cuaternario, tales como, por ejemplo, haluros de doceciltrifenilfosfonio, haluros de triciltrifenilfosfonio, haluros de octildifenilfosfonio, haluros de trioctilfosfonio, bromuro de trifeniletilfosfonio (TRAP), o mezclas de cualquiera de ellos; aminas terciarias, tales como, por ejemplo, octildimetilamina, decildimetilamina, dodecildimetilamina, tetradecildimetilamina, hexadecildimetilamina (también conocida como palmitildimetilamina), octadecildimetilamina, didodecilmonometilamina, ditetradecilmonometilamina, dihexadecilmonometilamina, diseboalquilmonometilamina, (seboalquil hidrogenado)-dimetilamina, trioctilamina, tridecilamina, tridodecilamina o mezclas de cualquiera de ellas; y fosfinas terciarias, tales como, por ejemplo, dodecildifenilfosfina, decildifenilfosfina, octildifenilfosfina, trioctilfosfina, trifenilfosfina, o mezclas de cualquiera de ella; y sus mezclas.

Como contraíón de haluro en la sal de amonio cuaternario o en la sal de fosfonio cuaternario, preferiblemente se usa bromuro o cloruro. Los catalizadores del curado epoxídico usados más habitualmente son sales de amonio cuaternario tales como bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CETAB) y sales de fosfonio cuaternario, tales como bromuro de trifeniletilfosfonio (TRAP).

En una realización preferida, la presente invención se refiere a una composición que comprende el poliéster según la invención y un catalizador del curado epoxídico elegido del grupo de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, aminas terciarias, fosfinas terciarias, y sus mezclas, y en la que la composición no comprende una sal de ácido graso en una cantidad de más de 0,59% en moles basada en el poliéster de la invención.

La cantidad de catalizador del curado epoxídico que puede estar presente en la composición oscila generalmente de 0,01 a 3% p/p basada en el poliéster. Preferiblemente, la cantidad de catalizador del curado epoxídico que puede estar presente en la composición es al menos 0,02, más preferiblemente al menos 0,05, lo más preferible al menos 0,1% p/p basada en el poliéster. Preferiblemente, la cantidad de catalizador del curado epoxídico que puede estar presente en la composición de la presente invención es como máximo 2, más preferiblemente como máximo 1, por ejemplo 0,6% p/p basada en el poliéster. Por ejemplo, la cantidad de catalizador del curado epoxídico presente en la composición es de 0,1 a 1,0% p/p basada en el poliéster.

En todavía otro aspecto, la invención se refiere a una composición termoendurecible de revestimiento en polvo que comprende un poliéster según la invención y un agente de reticulación que comprende grupos oxiránicos.

Los ejemplos de agentes de reticulación que comprenden grupos oxiránicos (también conocidos como agentes de reticulación epoxídicos) incluyen resinas de bisfenol A, resinas epoxídicas de bisfenol F, ésteres de glicidilo, isocianuratos de triglicidilo, y sus combinaciones. Se prefiere usar un éster de glicerilo, e incluso es más preferido usar una resina epoxídica de bisfenol A. Los ejemplos de resinas epoxídicas de bisfenol A comercialmente disponibles incluyen Araldite® GT7004 (Huntsman), Epikote® 1002 (Shell) y DER 663® (Dow).

Los ejemplos de ésteres de glicidilo comercialmente disponibles incluyen Araldite®PT910 y Araldite®PT912. Los ejemplos de isocianuratos de triglicidilo incluyen TGIC, que está comercialmente disponible como Araldite®PT810.

Las resinas epoxídicas de bisfenol pueden variar considerablemente en peso molecular. Esto se expresa muy a menudo como el peso equivalente epoxídico (EEW). El peso equivalente epoxídico es el peso de una resina epoxídica que contiene exactamente un mol de grupos epoxídicos, expresado en g/mol. El EEW no es particularmente crítico. Un intervalo adecuado es 150-1000. Preferiblemente se usan epoxis con un EEW de 300-900, más preferiblemente 500-800, y lo más preferible 600-750.

La relación en peso del agente de reticulación que comprende grupos oxiránicos al poliéster de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención se elige preferiblemente entre 15:85 y 50:50, por ejemplo una relación entre 30:70 y 40:60. El índice de acidez del poliéster se elige típicamente mayor si se usa más agente de reticulación que comprende grupos oxiránicos. Por ejemplo, en el caso de que se escoja una relación de agente de reticulación que comprende grupos oxiránicos al poliéster para que sea 20:80, se puede usar un poliéster con un índice de acidez de 20 mg de KOH/g del poliéster; para una relación de 30:70, se puede usar un poliéster con un índice de acidez de 35, para una relación de 40:60, se puede usar un poliéster que tiene un índice de acidez de 52, y para una relación de 50:50, se puede usar un poliéster con un índice de acidez de 75.

En otra realización, la invención se refiere a una composición termoendurecible de revestimiento en polvo, en la que la composición termoendurecible de revestimiento en polvo comprende el poliéster de la invención y un agente de reticulación capaz de reaccionar con los grupos ácido carboxílico en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, en la que

- el agente de reticulación comprende grupos oxiránicos, y

- la composición no comprende una sal de ácido graso en una cantidad de más de 0,59% en moles basada en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico.

En todavía otra realización, la invención se refiere a una composición termoendurecible de revestimiento en polvo en la que la composición termoendurecible de revestimiento en polvo comprende el poliéster de la invención y un agente de reticulación capaz de reaccionar con los grupos ácido carboxílico en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, en la que

- el agente de reticulación comprende grupos oxiránicos, y
- la composición termoendurecible de revestimiento en polvo, al curarla por calor a 180°C durante 20 min., presenta una resistencia a la corrosión de NSS sobre acero laminado en frío de como máximo 7 mm desde la raya después de 480 horas según se mide de acuerdo con el método descrito en ISO 9227-2006, y
- la composición no comprende una sal de ácido graso en una cantidad de más de 0,59% en moles basada en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico.

En otra realización, la invención se refiere a una composición termoendurecible de revestimiento en polvo en la que la composición comprende además un catalizador del curado oxiránico elegido del grupo de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, aminas terciarias, fosfinas terciarias, y sus mezclas.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo no curada es preferiblemente al menos 20°C, más preferiblemente al menos 25°C, incluso más preferiblemente al menos 35°C, lo más preferible al menos 45°C. La temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo no curada es preferiblemente como máximo 100°C, más preferiblemente como máximo 90°C, incluso más preferiblemente como máximo 80°C, lo más preferible como máximo 70°C. En el caso en el que las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo tengan una T_g así como una T_m , la T_m es preferiblemente al menos 30°C, más preferiblemente al menos 40°C, incluso más preferiblemente al menos 45°C, lo más preferible al menos 50°C. La T_m de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo no curada es preferiblemente como máximo 160°C, más preferiblemente como máximo 140°C, incluso más preferiblemente como máximo 120°C, lo más preferible como máximo 100°C. La temperatura de transición vítrea (T_g) y/o la T_m de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo no curada se mide vía DSC modulada por temperatura (MDSC). La medición de T_g y/o T_m se lleva a cabo usando un aparato de TA Instruments Q 2000 MDSC, con una unidad de enfriamiento RCS2-90. Las medidas se realizan en atmósfera de nitrógeno, y el aparato de MDSC se calibra con indio, cinc y agua. El software usado para hacer funcionar el MDSC y analizar los termogramas es la versión 2.8.0394 de Q-Series Advantage de TA Instruments. Una muestra de aproximadamente 10 mg cerrada herméticamente en bandejas de aluminio de DSC se calienta desde 0°C hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. y una amplitud de modulación de temperatura de $\pm 0,5$ °C con un período de 40 s. La señal de T_g observada en el flujo de calor reversible se determina usando el software de análisis.

Como es manifiesto para la persona experta, además del poliéster, también pueden estar presentes otras resinas en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención. Si está presente una mezcla de poliésteres en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la presente invención, entonces preferiblemente cada poliéster se prepara independientemente de al menos los siguientes monómeros: neopentilglicol, un alcohol difuncional distinto de neopentilglicol; ácido isoftálico, ácido tereftálico, opcionalmente ácido adípico y un monómero de ramificación elegido del grupo de un ácido carboxílico al menos trifuncional, un alcohol al menos trifuncional, un ácido hidroxicarboxílico al menos trifuncional, y sus mezclas, en la que preferiblemente la cantidad total de estos monómeros en el poliéster es al menos 90% p/p, preferiblemente al menos 93% p/p, más preferiblemente al menos 95% p/p, incluso más preferiblemente al menos 97% p/p, en particular al menos 98% p/p, más en particular al menos 99% p/p, y lo más preferible 100% p/p basada en el poliéster.

Preferiblemente, la cantidad del poliéster es al menos 90% p/p, preferiblemente al menos 93% p/p, más preferiblemente al menos 95% p/p, incluso más preferiblemente al menos 97% p/p, en particular al menos 98% p/p, más en particular al menos 99% p/p, y lo más preferible 100% p/p, basada en la cantidad total de resinas presentes en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo.

Es ventajoso usar solamente el poliéster en la composición termoendurecible de revestimiento en polvo, ya que el uso de un solo poliéster, en oposición a una mezcla de resinas en una composición termoendurecible de revestimiento en polvo, es menos laborioso y económicamente más atractivo.

La composición termoendurecible de revestimiento en polvo según la invención puede comprender además ceras, pigmentos, cargas y/o los aditivos (de procesamiento) habituales, por ejemplo agentes desgasificantes, agentes para dar lisura, agentes mejoradores del aspecto, o estabilizantes (de la luz). Los pigmentos pueden ser inorgánicos u orgánicos. Los pigmentos inorgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, dióxido de titanio, sulfuro de cinc, fosfato de cinc, mica, óxido de hierro y/u óxido de cromo. Los pigmentos orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, azocompuestos. Las cargas adecuadas incluyen, por ejemplo, óxidos, silicatos, carbonatos y sulfatos de metales. Los estabilizantes adecuados incluyen, por ejemplo, antioxidantes primarios y/o secundarios, y estabilizantes de la

radiación UV, por ejemplo quinonas, compuestos fenólicos (estéricamente impedidos), fosfonitos, fosfitos, tioéteres y HALS (estabilizantes de la luz de tipo aminas impedidas). Los ejemplos de agentes desgasificantes adecuados incluyen bisbenzoato de ciclohexanodimetanol, benzoína y derivados de benzoína tales como, por ejemplo, los descritos en el documento WO 02/50194. También se pueden añadir otros aditivos, tales como aditivos para mejorar la capacidad de carga por frotamiento.

(Una parte de) los aditivos habituales, incluyendo el catalizador del curado epoxídico, se pueden añadir después de que se sintetiza el poliéster, pero antes de que el poliéster se descargue del reactor. Como alternativa, (parte de) los aditivos se pueden añadir en la premezcla de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo como se describe anteriormente, o en la extrusora, por ejemplo mediante inyección líquida.

En todavía otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la invención. La preparación de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo se describe por Misev en "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (p. 224-300; 1991, John Wiley), incorporado aquí como referencia. Una manera habitual de preparar una composición termoendurecible de revestimiento en polvo es mezclar en una premezcladora los componentes pesados separadamente, calentar la premezcla obtenida, por ejemplo en una amasadora, preferiblemente en una extrusora, para obtener un extrusado, enfriar el extrusado obtenido hasta que solidifica, y triturarlo en gránulos o copos que se muelen posteriormente para reducir el tamaño de partículas, seguido de la clasificación apropiada para obtener una composición termoendurecible de revestimiento en polvo del tamaño correcto de partículas. Por lo tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición termoendurecible de revestimiento en polvo según la invención, que comprende las etapas de:

- mezclar los componentes de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo para obtener una premezcla
- calentar la premezcla obtenida, preferiblemente en una extrusora, para obtener un extrusado
- enfriar el extrusado obtenido para obtener un extrusado solidificado, y
- romper el extrusado solidificado obtenido en partículas más pequeñas para obtener la composición termoendurecible de revestimiento en polvo, y preferiblemente
- clasificar las partículas de polvo así preparadas vía un tamiz y recoger la fracción del tamiz con un tamaño de partículas por debajo de 130µm, preferiblemente por debajo de 90 µm.

Preferiblemente, la premezcla se calienta hasta una temperatura en el intervalo de 80-130°C, más preferiblemente en el intervalo de 90-120°C. Si la premezcla se calienta en una extrusora, se prefiere usar un control de temperatura a fin de evitar temperaturas demasiado altas que podrían conducir al curado de la composición termoendurecible de revestimiento en polvo en la extrusora. Otro medio para controlar la temperatura, especialmente en extrusoras grandes, puede ser el control a través del rendimiento, de la alimentación del granulado, de la geometría y de la velocidad del tornillo.

En aún otra aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para revestir un sustrato, que comprende las siguientes etapas:

- 1) aplicar una composición termoendurecible de revestimiento en polvo según la invención a un sustrato, de manera que el sustrato se reviste parcial o totalmente con un revestimiento,
- 2) calentar el sustrato parcial o totalmente revestido obtenido durante un tiempo y una temperatura tales que se obtiene un revestimiento que está al menos parcialmente curado.

La composición termoendurecible de revestimiento en polvo de la presente invención se puede aplicar usando las técnicas conocidas por la persona experta en la técnica, por ejemplo usando pulverización electrostática o lecho fluidizado electrostático.

El calentamiento del sustrato revestido se puede llevar a cabo usando métodos convencionales, tales como con un horno de convección y/o con una lámpara de IR, o con una pistola de pulverización de llama.

El tiempo durante el cual el revestimiento se cura al menos parcialmente está preferiblemente por debajo de 60 minutos, y habitualmente por encima de 1 minuto en el caso de que se use un horno de convección para calentar el revestimiento. Más preferiblemente, el tiempo de curado está por debajo de 40 minutos en el caso de que se use un horno de convección para calentar el revestimiento. Las temperaturas de curado están típicamente en el intervalo de 160 a 220°C. Por ejemplo, el tiempo y la temperatura de curado de una composición termoendurecible de revestimiento en polvo según la invención pueden ser 10 minutos a 180°C.

En otro aspecto, la invención se refiere a un revestimiento en polvo preparado mediante el curado parcial o total de una composición según la invención. El revestimiento en polvo puede ser una primera capa, de imprimación, una

capa final o un revestimiento intermedio, presentando este último, por ejemplo, el papel de un promotor de la adhesión entre capas, o el de un revestimiento barrera.

5 La invención también se refiere a un sustrato total o parcialmente revestido con una composición según la invención, o con un revestimiento en polvo según la invención. En todavía otro aspecto, la invención se refiere al uso de la composición según la invención para revestir total o parcialmente un sustrato.

10 Los ejemplos típicos de sustratos incluyen sustratos de acero, por ejemplo acero al carbono, en los que el constituyente de aleación principal es el carbono. El acero al carbono todavía contiene carbono 0,2 y 1,5% p/p basado en la composición de aleación total, y a menudo contiene otros constituyentes tales como manganeso, cromo, níquel, molibdeno, cobre, volframio, cobalto, o silicio, dependiendo de las propiedades deseadas del acero. El acero tiene propiedades similares al hierro si la cantidad de carbono no es muy alta, por ejemplo no más de 1,5% p/p, basada en la composición de la aleación total. El acero se puede tratar en la superficie (tratamiento con cinc, o fosfato de cinc, o fosfato de hierro, etc.), o no se trata en la superficie.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso del poliéster según la invención en un revestimiento en polvo para proporcionar la resistencia a la corrosión de un sustrato de acero revestido con dicho revestimiento en polvo.

15 En otro aspecto, la invención se refiere al uso de una composición según la invención o de un revestimiento en polvo según la invención para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato de acero revestido con ellos.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso de la composición según la invención para revestir total o parcialmente un sustrato.

20 En otro aspecto, la invención se refiere a un sustrato según la invención o al uso de la composición según la invención para revestir total o parcialmente un sustrato, en el que el sustrato es un sustrato de acero.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso de un poliéster según la invención en un revestimiento en polvo para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato de acero revestido con dicho revestimiento en polvo..

En otro aspecto, la invención se refiere al uso de una composición según la invención o de un revestimiento en polvo según la invención para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato de acero revestido con ellos.

25 En todavía otra realización, la invención se refiere al uso de un poliéster en un revestimiento en polvo según la invención, o de una composición según la invención o de un revestimiento en polvo según la invención, para aplicaciones de automoción (partes de coches, máquinas agrícolas, estructuras compuestas, estructuras cerámicas, etc.), aplicaciones marinas (barcos, botes), aplicaciones aeroespaciales (aviones, helicópteros, estructuras compuestas, estructuras cerámicas, etc.), aplicaciones médicas (articulaciones artificiales, mallas, hojas tejidas o no tejidas, cintas, bandas, vendas, cables, productos similares a tubos para, por ejemplo, sustitución de ligamentos, estructuras compuestas, estructuras cerámicas, etc.), aplicaciones de defensa (protección balística, armaduras corporales, chalecos antibalas, cascos antibalas, protección de vehículos antibalas, estructuras compuestas, estructuras cerámicas, etc.), aplicaciones deportivas/recreativas (esgrima, patines, monopatínaje, deslizamiento con tabla para la nieve, líneas de suspensión en paracaídas deportivos, parapentes, cometas, líneas de cometas, equipo de alpinismo, estructuras compuestas, estructuras cerámicas, etc.), aplicaciones arquitectónicas (ventanas, puertas, (pseudo)paredes, cables, etc.), aplicaciones de embotellado, aplicaciones domésticas (aparatos domésticos, aparatos domésticos grandes fijos, mobiliario, carcasas de ordenadores, etc.), aplicaciones de maquinaria (partes de máquinas de manipulación de botes y botellas, partes móviles en telares, cojinetes, engranajes, estructuras compuestas, estructuras cerámicas, carcasas de ordenadores, etc.).

40 Todavía, otro aspecto de la invención es un poliéster elegido del grupo de poliésteres según los Ejemplos 3 a 8.

Todavía, otro aspecto de la invención es una composición (termoendurecible de revestimiento en polvo) elegida del grupo de composiciones (termoendurecibles de revestimiento en polvo) según los Ejemplos 11 a 16.

Todavía, otro aspecto de la invención es un revestimiento en polvo elegido del grupo de revestimientos en polvo según los Ejemplos 19 a 24.

45 La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos sin, sin embargo, estar limitada a ellos.

EJEMPLOS

En la sección Ejemplos, la abreviatura "Comp" representa un Ejemplo Comparativo de un poliéster, por ejemplo CompPR1, o de una composición termoendurecible de revestimiento en polvo, por ejemplo CompPCC1, o de un revestimiento en polvo, por ejemplo CompPC1.

50 Métodos analíticos y técnicas para la medida de las propiedades de los poliésteres

La medida de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los poliésteres se llevó a cabo vía calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un aparato Mettler Toledo, TA DSC821, en atmósfera de nitrógeno, calibrado con indio, cinc y

agua. El procesamiento de la señal (termograma de DSC, flujo de calor frente a temperatura) se llevó a cabo vía la versión 9.10 de STARe software proporcionado por Mettler Toledo A.G. Una muestra de 10 mg se calentó desde la temperatura ambiente hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de 40°C/min. Tan pronto como la muestra alcanzó 150°C, la temperatura permaneció constante durante 15 min. Subsiguientemente, la muestra se enfrió hasta 0°C a una velocidad de enfriamiento de 40°C/min. Después de que la muestra alcanzó 0°C y mantener la muestra a esa temperatura durante 30 segundos, posteriormente se calentó hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. A la temperatura de transición vítrea, se observa una denominada transición de etapa a medida que la línea base se desplaza debido a cambios en las propiedades térmicas de la resina. Esta “etapa” se usa para determinar la T_g de la resina de poliéster. El punto medio de esta etapa en el termograma se calcula usando el software suministrado por el aparato de DSC de Mettler Toledo, y se define como la T_g del poliéster. La exactitud del método es $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo a 160°C, usando un reómetro de cono y plato, el viscosímetro de Brookfield CAP 2000+, con husillo CAP-S-05 a 21 rpm (velocidad de cizallamiento 70 s^{-1}).

El índice de acidez (AV) (mg de KOH/g de poliéster) y el índice de hidroxilo (OHV) (mg de KOH/g de poliéster) de los poliésteres se midieron valorimétricamente según ISO 2114-2000 e ISO 4629-1978, respectivamente.

La T_g , la viscosidad, el AV y el OHV se midieron en el poliéster sin la adición de ningún aditivo.

La funcionalidad (f) para un poliéster de un cierto M_n (valor teórico) y un índice de acidez (AV) medido se calculó según la siguiente ecuación:

$$f = (M_n \times AV) / 56110$$

El M_n (valor teórico) se calculó multiplicando la funcionalidad buscada (f) por 56110 y dividiendo su resultado entre el índice de acidez medido (AV) (mg de KOH/g del poliéster) según la siguiente ecuación:

$$M_n = (56110 \times f) / AV$$

Los valores teóricos del M_n y f se refieren al poliéster sin la adición de ningún aditivo.

Medidas y evaluación de las propiedades de los revestimientos en polvo

Todas las propiedades de los revestimientos en polvo se evaluaron usando paneles Q de acero laminado en frío bien definidos (R-46) de Q-Lab Corporation. Estos paneles de ensayo de acero se obtuvieron de acero laminado en frío, con bajo contenido de carbono, estándar (CRS SAE 1008/1010), que cumple con ASTM A1008.1010, A-109, y QQS-698. El sustrato R-46 es acero laminado en frío con bajo contenido en carbono, y las dimensiones de los paneles son 102 x 152 x 0,8 mm (longitud x anchura x grosor), y el suministrador es Q-Lab Corporation. Este tipo de paneles no es un panel tratado con fosfato de hierro tal como el Q-PhosTM de Q-Lab Corporation. La evaluación de las propiedades del revestimiento en polvo se llevó a cabo en un revestimiento en polvo que se curó a 180°C durante 20 minutos a presión atmosférica (1 bar).

El grosor del revestimiento se midió mediante un medidor del grosor del revestimiento PosiTector 6000 de DeFelsko Corporation.

La resistencia a impacto inverso (RIR) se ensayó según ASTM D 2794, con una bola de 5/8”, 1 día después de que tuviese lugar el curado y a un grosor de película de 75 μm para revestimientos en polvo CompPC1 y PC4, y a un grosor de película de 60 micrómetros para revestimientos en polvo PC2, PC3 y PC5-PC9. Un “Pasa” en la fila para RIR indica que el revestimiento pudo soportar el impacto (no mostró grietas o deslaminación) cuando la composición termoendurecible de revestimiento en polvo correspondiente se curó durante 20 minutos a 180°C. Un “falla” indica que el revestimiento no soportó el impacto (mostró grietas o deslaminación) cuando la composición termoendurecible de revestimiento en polvo correspondiente se curó durante 20 minutos a 180°C.

El brillo y el empañamiento de los revestimientos en polvo con un grosor de película de 60-75 μm derivados del curado total de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo correspondientes sobre paneles R-46 se midieron según ASTM D523 con un medidor de empañamiento-brillo BYK-Gardner GmbH. El brillo se dio a ángulos de 20° y 60° en unidades de brillo, junto con el empañamiento medido.

El aspecto del revestimiento es una inspección visual de la superficie para comprobar defectos como poros, cráteres y similares. “Bueno” en la fila para el aspecto indica que no se observan defectos obvios, y los revestimientos son utilizables. De otro modo, el aspecto se indica por el tipo de defectos presentes, tales como, por ejemplo, “con cráteres”, un revestimiento que presentó cráteres en su superficie. El aspecto de los revestimientos en polvo se evaluó en revestimientos en polvo con un grosor de película de 60-75 μm . Para las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención, es deseable un buen aspecto.

La lisura de los revestimientos en polvo derivados del curado total de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo correspondientes se determinó comparando la lisura del revestimiento con paneles de Lisura

de Revestimiento en Polvo PCI (ACT Test Panels Inc., APR22163 (A) Lote: 50708816) a un grosor de aproximadamente 60-75 μm . La puntuación de la lisura es de 1 a 10, representando 1 el revestimiento más rugoso, y representando 10 el revestimiento más liso. Para las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo de la invención, son deseables sus revestimientos en polvo correspondientes que presentan una lisura igual o mayor que 4.

La resistencia a la corrosión de los revestimientos en polvo de las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo se evaluó vía el ensayo de Pulverización de Sal Neutra (ensayo de NSS). El ensayo de NSS se llevó a cabo según ISO 9227-2006. En este ensayo, se trazó una raya de 1 mm a lo largo del panel R-46 revestido, hasta que se alcanzó el metal desnudo. El grosor de la película de los revestimientos en polvo fue 60-70 μm . La raya se situó en el centro del panel revestido en polvo. Los paneles se introdujeron entonces en una cámara de pulverización de sal (medidor de la corrosión cíclico Q-Fog, de Q-Lab), se colocaron hacia arriba en un ángulo de 20° +/- 5° desde la vertical, y se creó una pulverización alcalina con una disolución acuosa de NaCl al 5% (en peso). Después de 480 horas a 35°C +/- 1°C en la cámara de pulverización de sal, los paneles (3 por muestra) se retiraron de la cámara, se secaron y se limpiaron de herrumbre; después se midió la anchura (mm) de la corrosión (reptación) a lo largo de la raya (8 veces por panel). Se dio la reptación media (mm) de los tres paneles por revestimiento en polvo ensayados (promedio de 24 medidas por revestimiento en polvo). Cuanto mayor es el valor de la reptación media, menor es la resistencia a la corrosión del revestimiento en polvo.

Ejemplos 1-8: Síntesis de los poliésteres

Ejemplo 1 y 3: Síntesis del poliéster CompPR1 y PR3: Monómeros usados y procedimiento general

En la Tabla 1 se describen los monómeros y otros componentes usados para la preparación de los poliésteres CompPR1 y PR3.

Una vasija de reactor equipada con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se llenó con un catalizador a base de estaño y todos los glicoles en un flujo de nitrógeno, como se muestra en la Tabla 1. La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico y, bajo flujo de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido isoftálico junto con ácido adipico o ácido esteárico. La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado. El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C. Se añadió un agente de tribo-carga que contiene amina (0,15% p/p basado en el peso total del polímero y los aditivos), una sal de fosfonio [catalizador del curado para compuestos que contienen grupo o grupos oxiránicos], 0,52% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos] y un agente de flujo de 0,36% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos, y se agitó durante aproximadamente 15-30 minutos para asegurar una mezcla homogénea. Después, el poliéster se agitó durante al menos 20 minutos a 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

Ejemplo 2: Síntesis del poliéster CompPR2: Monómeros usados y procedimiento general

En la Tabla 1 se describen los monómeros y otros componentes usados para la preparación del poliéster CompPR2.

Una vasija de reactor equipada con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se llenó con un catalizador a base de estaño y todos los glicoles en un flujo de nitrógeno, como se muestra en la Tabla 1. La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico y, bajo flujo de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido isoftálico. La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. Se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado. Después, el vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 210°C. En esta etapa se añadió estearato de cinc. Con la adición del estearato de cinc, la temperatura se elevó hasta 210°C y se mantuvo durante 4 horas a fin de que el estearato de cinc reaccionase mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado. El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C. Se añadió un agente de tribo-carga que contiene amina (0,15% p/p basado en el peso total del polímero y los aditivos), una sal de fosfonio [catalizador del curado para compuestos que contienen grupo o grupos oxiránicos], 0,35% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos] y un agente de flujo de 0,36% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos, y se agitó durante aproximadamente 15-30 minutos para asegurar una mezcla homogénea. Después, el poliéster se agitó durante al menos 20 minutos a 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.

Ejemplo 4-8: Síntesis de los poliésteres PR4-PR8: Monómeros usados y procedimiento general

En la Tabla 1 se describen los monómeros y otros componentes usados para la preparación de los poliésteres PR4-PR8.

- Una vasija de reactor equipada con un termómetro, un agitador y un dispositivo de destilación se llenó con un catalizador a base de estaño y todos los glicoles en un flujo de nitrógeno, como se muestra en la Tabla 1. La vasija se calentó hasta 150°C hasta que la mezcla se fundió. Después, se añadió ácido tereftálico y, bajo flujo de nitrógeno, la temperatura se incrementó gradualmente hasta 260°C mientras se separaba el agua de reacción por destilación hasta que el índice de acidez del precursor del poliéster estuvo por debajo de 20 mg de KOH/g. La mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C, y después se añadió para la segunda etapa el ácido isoftálico junto con ácido adípico o ácido esteárico. La temperatura se elevó hasta 240-250°C mientras se separaba el agua por destilación. En la etapa final, se aplicó presión reducida hasta que el poliéster alcanzó el índice de acidez deseado. El vacío se detuvo, y el poliéster se enfrió hasta 195°C. Se añadió un agente de tribo-carga que contiene amina (0,15% p/p basado en el peso total del polímero y los aditivos), una sal de fosfonio [catalizador del curado para compuestos que contienen grupo o grupos oxiránicos], 0,35% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos] y un agente de flujo de 0,36% p/p basado en el peso total del poliéster y los aditivos, y se agitó durante aproximadamente 15-30 minutos para asegurar una mezcla homogénea. Después, el poliéster se agitó durante al menos 20 minutos a 195°C antes de descargarlo en un papel metálico de aluminio mantenido a temperatura ambiente.
- Los poliésteres de los Ejemplos 1-8 son todos poliésteres funcionalizados con ácido carboxílico, y todos ellos tienen un índice de hidroxilo (OHV) menor que 5 mg de KOH/g de poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico.

Tabla 1: Composición y propiedades de los poliésteres CompPR1, CompPR2 y PR3-PR8.

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
	POLIÉSTER							
	CompPR1	CompPR2	PR3	PR4	PR5	PR6	PR7	PR8
Monómeros								
Neopentilglicol (g)	342,87	93,24	79,56	341,45	369,91	169,71	140,64	93,24
Trimetilolpropano (g)	12,39	29,30	29,32	28,87	12,74	12,31	29,31	29,27
Etilenglicol (g)	49,72	179,90	180,26	---	---	180,28	180,24	180,00
Dietilenglicol (g)	---	49,90	50,01	49,87	50,05	---	---	49,93
Ácido tereftálico (g)	629,32	668,89	669,89	585,21	608,72	697,11	669,83	668,90
Ácido isoftálico (g)	50,34	107,43	107,59	104,52	106,90	106,00	107,57	107,43
Ácido adípico (g)	60,68	---	---	---	---	---	---	---
Ácido esteárico (g)	---	---	35,00	35,00	---	---	35,00	35,00
Estearato de cinc (g)	---	35,00	---	---	---	---	---	---
sal de fosfonio (g) [catalizador del curado para compuestos que contienen grupo o grupos oxiránicos]	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Neopentilglicol (% en moles en total de alcoholes difuncionales en el poliéster)	80,46	21,02	18,48	87,47	88,28	35,98	31,78	21,02
Etilenglicol (% en moles en total de alcoholes difuncionales en el poliéster)	19,54	67,94	70,12	0,00	0,00	64,02	68,22	67,94
Dietilenglicol (% en moles en total de alcoholes difuncionales en el poliéster)	0,00	11,04	11,40	12,53	11,72	0,00	0,00	11,04
Relación en moles TPA:IPA (= mol TPA/mol IPA)	12,50	6,23	6,23	5,60	5,69	6,58	6,23	6,23
Ácido esteárico (% en moles presente en el poliéster)	0,00	0,00	1,35	1,49	0,00	0,00	1,33	1,33

Propiedades del poliéster

M _n (valor teórico) (g/mol)	3666	3718	3697	3806	3863	3666	3676	3740
Funcionalidad (valor teórico)	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
T _g (°C)	54	51	51	50	59	67	67	57
Viscosidad (Pa.s) @ 160°C	30	50	26	28	47	70	58	39
AV (mg de KOH/g de poliéster)	35	35	35	34	33	35	35	35

* no contiene monómero específico

Ejemplos 9-16: Preparación de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo

Preparación de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo CompPCC1, CompPCC2 y PCC3-PCC8 basadas en poliésteres CompPR1, CompPR2 y PR3-PR8: Compuestos químicos usados y procedimiento general

Los compuestos químicos usados para preparar las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo CompPCC1, CompPCC2 y PCC3-PCC8 en los siguientes ejemplos se describen en la Tabla 2. Araldite®GT7004 es un agente de reticulación de Huntsman, Kronos® 2310 es un dióxido de titanio de Kronos Titan GmbH, Resiflow® PV-88 es un agente de control del flujo de Worlée-Chemie GmbH. Como agente de desgasificación, se usó benzoína.

Las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo se prepararon mezclando los componentes presentados en la Tabla 2 en una amasadora, componentes los cuales se extruyeron subsiguientemente en un aparato PRISM TSE16 PC de doble tornillo a 115°C, con una velocidad de tornillo de 200 rpm. El extrusado se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se rompió en virutas. Estas virutas se molieron entonces en un molino de ultracentrífuga a 18000 rpm, y se tamizaron en un tamiz Retsch ZM100. La fracción del tamiz con tamaño de partículas por debajo de 90 µm se recogió y se usó para experimentos posteriores.

Tabla 2: Composición de composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo CompPCC1, CompPCC2 y PCC3-PCC8

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
	COMPOSICIÓN TERMOENDURECIBLE DE REVESTIMIENTO EN POLVO							
	Comp PCC1	Comp PCC2	PCC3	PCC4	PCC5	PCC6	PCC7	PCC8
Poliéster y peso (g)	CompPR1 (210)	PR2 (210)	PR3 (210)	PR4 (210)	PR5 (210)	PR6 (210)	PR7 (210)	PR8 (210)
Agente de reticulación (ARALDITE GT 7004) (g)	90	90	90	90	90	90	90	90
Relación de cantidad de poliéster : cantidad de agente de reticulación	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30
Kronos® 2310 (g)	150	150	150	150	150	150	150	150
Resiflow® PV 88 (g)	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Benzoína (g)	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25

Ejemplos 17-24: Preparación de revestimientos en polvo termoendurecibles

Preparación de revestimientos en polvo CompPC1, CompPC2 y PC3-PC8 basados en las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo CompPCC1, CompPCC2 y PCC3-PCC8: Procedimiento general

Las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo CompPCC1, CompPCC2 y PCC3-PCC8, preparadas en los Ejemplos 9-16 (Tabla 2), se pulverizaron electrostáticamente (corona, 60 kV) sobre paneles de

ensayo R-46 a un grosor de revestimiento para ajustarlo a cada ensayo mencionado aquí, y se curaron a 180°C durante 20 minutos en un horno de circulación de aire (Heraeus Instruments UT6120), dando revestimientos en polvo de color blanco.

5

Tabla 3: Propiedades de los revestimientos en polvo CompPC1, CompPC2 y PC3-PC8 derivados al curar las composiciones termoendurecibles de revestimiento en polvo CompPCC1, CompPCC2 y PCC3-PCC8.

	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24
	REVESTIMIENTO EN POLVO							
	CompPC1	CompPC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
Resistencia a la corrosión [ensayo de Pulverización de Sal Neutra (NSS)]; Reptación media (mm) desde la raya	9,2	1,4	2,8	2,4	1,9	1,6	1,5	1,5
Aspecto	Buena	Con cráter	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
RIR	Pasa	Falla	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Lisura (PCI)	5	6	4	5	4	4	4	5
Brillo 20°/60°	90/98	97/100	92/99	91/96	90/97	94/99	91/98	91/98
Empañamiento	45	30	52	27	30	30	40	50

Como se puede ver de los Ejemplos en la Tabla 3 en combinación con los Ejemplos en la Tabla 1:

10

a) Los revestimientos en polvo que son de bajo coste y que cuando se someten al ensayo de NSS como se describe aquí presentan una reptación media menor que 7 mm desde la raya, y que tienen un buen aspecto como se define aquí o que presentan una RIR de 160 in/lbs (condiciones de curado y grosor de película como se definen aquí), se pueden preparar a partir de un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, en los que

15

- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico se prepara de al menos los siguientes monómeros: un ácido aromático difuncional, siendo el ácido aromático difuncional una combinación de ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico (IPA), un monómero al menos trifuncional y un alcohol difuncional, siendo el alcohol difuncional una combinación de al menos etilenglicol (EG) y/o dietilenglicol (DEG) y neopentilglicol (NPG),

20

- la relación molar de TPA a IPA en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es como máximo 12,4, y

- la funcionalidad del poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es de 2,15 a 4,0, y

- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de acidez de 14 a 80 mg de KOH/g de poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y

- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 40°C.

25

Esto se puede ver comparando los ejemplos comparativos CompPC1, CompPC2 con los ejemplos según la invención (PC3-PC8, Tabla 3, y teniendo en cuenta sus poliésteres correspondientes mostrados en la Tabla 1).

30

b) Los revestimientos en polvo que son de bajo coste, que tienen buen aspecto como se define aquí, y que presentan una RIR de 160 in/lbs (condiciones de curado y grosor de película como se definen aquí), y que cuando se someten al ensayo de NSS como se describe aquí presentan una reptación media menor que 7 mm desde la raya, se pueden preparar a partir de un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, en los que

35

- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico se prepara de al menos los siguientes monómeros: un ácido aromático difuncional, siendo el ácido aromático difuncional una combinación de ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico (IPA), un ácido graso y/o su anhídrido correspondiente, un monómero al menos trifuncional y un alcohol difuncional, siendo el alcohol difuncional una combinación de al menos etilenglicol (EG) y/o dietilenglicol (DEG) y neopentilglicol (NPG), y

- la cantidad del ácido graso y/o su anhídrido correspondiente y/o su éster correspondiente es de 0,5 a 5% en moles basada en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- la relación molar de TPA a IPA en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es como máximo 12,4, y
- 5 - la cantidad de EG y/o DEG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 1% en moles hasta como máximo 90% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- 10 - la cantidad de NPG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 10% en moles hasta como máximo 90% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico,
- la funcionalidad del poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es de 2,15 a 4,0, y
- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de acidez de 14 a 80 mg de KOH/g de poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- 15 - el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 40°C.

Esto se puede observar comparando los ejemplos comparativos CompPC1, y PC2 con los ejemplos de la invención (Ejemplos PC3-PC8, Tabla 3, y teniendo en cuenta sus poliésteres correspondientes mostrados en la Tabla 1).

- c) Los revestimientos en polvo que son de bajo coste, que tienen buen aspecto como se define aquí, que presentan una RIR de 160 in/lbs (condiciones de curado y grosor de película como se definen aquí), y que cuando se someten al ensayo de NSS como se describe aquí presentan una reptación media menor que 2,2 mm desde la raya, se pueden preparar a partir de un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, en los que
- 20 - el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico se prepara de al menos los siguientes monómeros: un ácido aromático difuncional, siendo el ácido aromático difuncional una combinación de ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico (IPA), un ácido graso y/o su anhídrido correspondiente, un monómero al menos trifuncional y un alcohol difuncional, siendo el alcohol difuncional una combinación de al menos etilenglicol (EG) y/o dietilenglicol (DEG) y neopentilglicol (NPG), y
- 25 - la cantidad del ácido graso y/o su anhídrido correspondiente y/o su éster correspondiente es de 0,5 a 5% en moles basada en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- la relación molar de TPA a IPA en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 5,62 y como máximo 12,4, y
- 30 - la cantidad de EG y/o DEG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 11% en moles hasta como máximo 81% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- 35 - la cantidad de NPG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 19% en moles hasta como máximo 89% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico,
- 40 - la funcionalidad del poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es de 2,15 a 4,0, y
- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de acidez de 14 a 80 mg de KOH/g de poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- 45 - el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 40°C.

Esto se puede observar comparando los Ejemplos CompPC1, CompPC2, PC3, PC4 con los ejemplos PC5-PC8 (Tabla 3) y teniendo en cuenta sus poliésteres correspondientes mostrados en la Tabla 1.

- d) Los revestimientos en polvo que son de bajo coste, que tienen buen aspecto como se define aquí, que tienen una lisura de al menos PCI 4, que presentan una RIR de 160 in/lbs (condiciones de curado y grosor de película como se definen aquí), y que cuando se someten al ensayo de NSS como se
- 50

describe aquí presentan una reptación media menor que 1,6 mm desde la raya, se pueden preparar a partir de un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, en los que

- 5 - el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico se prepara de al menos los siguientes monómeros: un ácido aromático difuncional, siendo el ácido aromático difuncional una combinación de ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico (IPA), un ácido graso y/o su anhídrido correspondiente, un monómero al menos trifuncional y un alcohol difuncional, siendo el alcohol difuncional una combinación de al menos etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG) y neopentilglicol (NPG), y
- 10 - la cantidad del ácido graso y/o su anhídrido correspondiente y/o su éster correspondiente es de 0,5 a 5% en moles basada en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- la relación molar de TPA a IPA en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 5,62 y como máximo 12,4, y
- 15 - la cantidad de EG y/o DEG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 11% en moles hasta como máximo 81% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- la cantidad de NPG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 19% en moles hasta como máximo 89% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico,
- 20 - la funcionalidad del poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es de 2,15 a 4,0, y
- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de acidez de 14 a 80 mg de KOH/g de poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 40°C.

25 Esto se puede observar comparando los Ejemplos CompPC1, CompPC2, PC3-PC6 con los Ejemplos PC7-PC8 (Tabla 3) y teniendo en cuenta sus poliésteres correspondientes (Tabla 1).

Aquí se debe observar que incluso cuando estuvo presente una sal de fosfonio (catalizador del curado para compuestos que contienen grupos oxiránicos tales como el agente de reticulación ARALDITE GT-7004) (revestimientos en polvo PC3-PC8), la resistencia a la corrosión y el aspecto no se vieron comprometidos.

30 El Ejemplo Comparativo 2 muestra que las enseñanzas de los documentos JP 02092917 y JP 02099516 para usar una sal de ácido graso [documento JP 02099516, Ejemplo 3 (resina A-1-3), Tabla 1, Ejemplo 8 (resina A-3), Tabla 2] en la preparación de un poliéster proporcionan una composición termoendurecible de revestimiento en polvo que, al curarla, el revestimiento en polvo resultante es inferior al de la presente invención. Más particularmente, cuando se usa estearato de cinc (que es una sal de ácido graso) en una cantidad de 0,60% en moles en el peso total del poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico (= 3,01% p/p en la cantidad total del poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico) para preparar un poliéster (véase el Ejemplo 2), esto dio un revestimiento en polvo (véase el Ejemplo 18) con aspecto y RIR inferiores en comparación con cualquiera de los revestimientos en polvo PC3-PC8 (Ejemplos 19-24) que comprenden el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico de la presente invención (véanse los Ejemplos 3-8).

REIVINDICACIONES

1. Poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico para la composición termoendurecible de revestimiento en polvo, en el que

- 5 - el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico se prepara a partir de al menos los siguientes monómeros: un ácido aromático difuncional, siendo el ácido aromático difuncional una combinación de ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico (IPA), un monómero al menos trifuncional y un alcohol difuncional, siendo el alcohol difuncional una combinación de al menos etilenglicol (EG) y/o dietilenglicol (DEG) y neopentilglicol (NPG),
- 10 - la relación molar de TPA a IPA en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es como máximo 12,4, y
- la funcionalidad del poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es de 2,15 a 4,0, y
- el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene un índice de acidez de 14 a 80 mg de KOH/g de poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- 15 - el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 40°C.

2. Poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico según la reivindicación 1, en el que

- 20 - el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico se prepara a partir de al menos los siguientes monómeros: un ácido aromático difuncional, siendo el ácido aromático difuncional una combinación de TPA, IPA, un ácido graso y/o su anhídrido correspondiente y/o su éster correspondiente, un monómero al menos trifuncional y un alcohol difuncional, siendo el alcohol difuncional una combinación de al menos EG y/o DEG y NPG, y
- la cantidad del ácido graso y/o su anhídrido correspondiente y/o su éster correspondiente es de 0,5 a 5% en moles basada en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico.

3. Poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que

- 25 - la cantidad de EG y/o DEG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 1% en moles hasta como máximo 90% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- 30 - la cantidad de NPG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 10% en moles hasta como máximo 90% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico.

4. Poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

- la relación molar de TPA a IPA en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 5,62 y como máximo 12,4, y
- 35 - la cantidad de EG y/o DEG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 11% en moles hasta como máximo 81% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, y
- 40 - la cantidad de NPG presente en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico es al menos 19% en moles hasta como máximo 89% en moles en la cantidad total de alcoholes difuncionales presentes en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico.

5. Poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el alcohol difuncional es una combinación de EG, DEG y NPG.

6. Composición que comprende un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y un catalizador del curado epoxídico elegido del grupo de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, aminas terciarias, fosfinas terciarias, y sus mezclas, y en la que la composición no comprende una sal de ácido graso en una cantidad de más de 0,59% en moles basada en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico.

7. Composición termoendurecible de revestimiento en polvo que comprende un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y un agente de reticulación capaz de reaccionar con los grupos ácido carboxílico en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico, en la que

- el agente de reticulación comprende grupos oxiránicos, y
- la composición no comprende una sal de ácido graso en una cantidad de más de 0,59% en moles basada en el poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico.

- 5 8. Composición según la reivindicación 7, en la que la composición comprende además un catalizador del curado epoxídico elegido del grupo de sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, aminas terciarias, fosfinas terciarias, y sus mezclas.
9. Revestimiento en polvo preparado mediante el curado parcial o total de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8.
- 10 10. Sustrato total o parcialmente revestido con una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, o con un revestimiento en polvo según la reivindicación 9.
11. Uso de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 para revestir total o parcialmente un sustrato.
12. Sustrato según la reivindicación 10, o uso según la reivindicación 11, en el que el sustrato es un sustrato de acero.
- 15 13. Uso de un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en un revestimiento en polvo para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato de acero revestido con dicho revestimiento en polvo.
14. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, o de un revestimiento en polvo según la reivindicación 9 para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato de acero revestido con ellos.
- 20 15. Uso de un poliéster ramificado funcionalizado con ácido carboxílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en un revestimiento en polvo, o de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, o de un revestimiento en polvo según la reivindicación 9, para aplicaciones de automoción, aplicaciones marinas, aplicaciones aeroespaciales, aplicaciones médicas, aplicaciones de defensa, aplicaciones deportivas/recreativas, aplicaciones arquitectónicas, aplicaciones de embotellado, aplicaciones domésticas, aplicaciones de maquinaria.