

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 629**

51 Int. Cl.:

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C09D 167/02 (2006.01)

C09D 167/07 (2006.01)

C08J 11/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2010 E 10775838 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2499183**

54 Título: **Poliésteres para revestimientos**

30 Prioridad:

13.11.2009 EP 09175912

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

22.08.2014

73 Titular/es:

**ALLNEX BELGIUM, S.A. (100.0%)
Square Marie-Curie 11
1070 Brussels, BE**

72 Inventor/es:

MOENS, LUC

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 487 629 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

Poliésteres para revestimientos

La presente invención se refiere a poliésteres que se pueden preparar a partir de recursos renovables y/o materiales reciclados, a su uso y su proceso de producción.

5 Se han descrito ampliamente los poliésteres con funcionalidad de carboxilo, hidroxilo y (met)acrililo y su uso en resinas y/o aglutinantes para revestimientos.

La mayoría de sus materias primas proceden principalmente de recursos no renovables. Los recursos no renovables se extraen de la tierra, y una vez extraídos no se reponen.

10 Una mecanismo sostenible para la sustitución de recursos no renovables es el reciclaje, lo que significa que se recuperan los materiales de partida a partir de su uso y antes de ser usados de nuevo.

Se ha descrito el uso de una película de poli(tereftalato de etileno) (PET) o residuos de botellas en varias aplicaciones que incluyen poliésteres para revestimientos en forma de polvo.

15 El documento DD 295.647 se refiere a la síntesis de poliésteres con funcionalidad de carboxilo para revestimientos en forma de polvo obtenidos a partir de la reacción de polioles y poliácidos residuales de PET de elevado peso molecular medio expresado en número.

El documento DE 1.913.923 divulga aglutinantes de politereftalato termoestables a partir de la mezcla de un politereftalato con funcionalidad hidroxilo y un politereftalato con funcionalidad de carboxilo. Ambos politereftalatos se obtienen a partir de la glucólisis de PET con alcoholes.

20 También se pueden sustituir los recursos no renovables (de forma parcial o completa) por recursos renovables. El interés de la industria para los recursos renovables está motivado por la preocupación de las consecuencias ambientales sobre el agotamiento de las materias primas basadas en los combustibles fósiles.

25 El documento WO 2008/031592 divulga un proceso para la producción de un poliéster a partir de una mezcla de isoidide y un ácido dicarboxílico o un anhídrido de ácido dicarboxílico. Únicamente los revestimientos obtenidos a partir de poliésteres fabricados a partir de ácido succínico como único poliácido y a partir de isosorbide como único poliol tienen una temperatura de transición vítrea aceptable para los revestimientos en forma de polvo.

En el documento WO 2006/102279 se describe el uso de isoidide e isosorbide en la producción de poliésteres. En el presente documento, se presentan temperaturas de reacción de 280°C y más elevadas.

Existe una demanda continua de poliésteres que se puedan preparar a partir de materiales reciclados y/o recursos renovables de manera sencilla y que se puedan usar en varios tipos de revestimientos.

30 Frente a este antecedente, los inventores ahora proporcionan poliésteres que comprenden restos de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, de etilen glicol, de un dianhidrohexitol (por ejemplo, isosorbide) y, de manera ventajosa, de uno o más ácidos dicarboxílicos de cadena lineal.

Por "restos", según se usa en la presente memoria, se entiende unidades monoméricas.

35 De manera ventajosa, los poliésteres de la invención son no termoplásticos. Se prefieren los poliésteres termoplásticos, pero también son posibles poliésteres aptos para curado por radiación.

Se pueden usar los poliésteres de la invención como parte del sistema aglutinante de revestimientos, un ejemplo de los cuales son los revestimientos en forma de polvo. Los poliésteres de acuerdo con la presente invención pueden, no obstante, usarse en una composición de revestimiento líquida. La composición de revestimiento líquida de acuerdo con la invención puede ser de base acuosa o de base de disolvente.

40 Además, la invención proporciona un proceso para producir los poliésteres de la invención.

45 En particular, se proporciona un proceso para producir un poliéster, comprendiendo dicho proceso una etapa de (1) glicólisis de un poli(tereftalato de etileno) y/o poli(isoftalato de etileno) con un dianhidrohexitol, seguido, cuando sea necesario, de (2) una o más etapas adicionales, más particularmente una o más etapas de reacción adicionales. En la etapa (1) se pueden usar uno o más de otros polioles (por ejemplo, glicerol y/o sorbitol) además del dianhidrohexitol (por ejemplo, isosorbide).

50 Con un proceso de la invención, se pueden producir poliésteres que tienen funcionalidad de hidroxilo o carboxilo, y que tienen un peso molecular medio expresado en número (Mn), medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) de 300 a 15000 dalton. Normalmente, el Mn de los poliésteres es de al menos 350 dalton, preferentemente de al menos 400 dalton, más en particular de al menos 550 dalton. Normalmente, el Mn varía de acuerdo con el tipo y la naturaleza del revestimiento en el que se usa el poliéster, y normalmente se mide

por medio de GPC usando patrones de poliestireno.

De manera sorprendente, se ha descubierto que es posible la incorporación de dianhidrohexitol a un poliéster que contiene un grupo de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico en un corto período de tiempo a temperaturas moderadas.

5 Esta glicólisis que es rápida en el proceso de la invención podría demostrarse por medio de RMN-31P sobre la resina derivatizada de base fosforosa, usando el método de Chan, K. P. y col. (1994) en *Macromolecules*, 27, 6371-6375 o el método de Spyros, A. y col. (1997) de *Macromolecules*, 30, 327-329.

No cabe esperar esto a la vista de la pobre reactividad de dianhidrohexitol y las elevadas temperaturas de reacción necesarias para el proceso de condensación directo usando dicho dianhidrohexitol.

10 Preferentemente, la glucolisis con un dianhidrohexitol, y opcionalmente uno o más de otros polioles (por ejemplo, glicerol y/o sorbitol) se lleva a cabo a una temperatura y durante un tiempo suficiente para obtener la transesterificación. Por "otro" se entiende un poliol diferente del dianhidrohexitol.

En el proceso de la invención, se lleva a cabo la etapa (1) de manera ventajosa en condiciones de temperatura de 200°C a 260°C. Preferentemente la temperatura durante la etapa (1) se encuentra por debajo de 250°C. Más preferentemente, se lleva a cabo la etapa (1) en condiciones de temperatura de 220 a 240°C.

15 Preferentemente, la etapa (1) del proceso de la invención transcurre en presencia de un catalizador de transesterificación. Posibles catalizadores de transesterificación incluyen trioctoato de n-butilestaño y/o tetra-n-butiltitanato.

En algunos casos, se pueden obtener polímeros con funcionalidad hidroxilo de peso molecular deseado tras la etapa (1) del proceso de la invención.

20 En la mayoría de los casos, no obstante, la etapa (1) va seguida de una o más etapas adicionales, más en particular de una o más etapas de reacción adicionales. De manera ventajosa, dichas etapas adicionales conducen a poliésteres con las propiedades deseadas, tales como el peso molecular deseado, el grado deseado de condensación, etc. Las etapas adicionales pueden comprender etapas de vacío, ampliación de cadena, carboxilación y/o otras etapas apropiadas.

25 En una realización preferida de la invención, la etapa (1) del proceso va seguida de una etapa (2) que comprende una etapa de ampliación de cadena y/o carboxilación.

30 En el proceso de la invención, se puede obtener la ampliación de cadena por medio de la aplicación de presión reducida (< 1 atm) o vacío (por ejemplo, 50 mm de Hg) y/o por medio de reacción de un pre-polímero con funcionalidad de hidroxilo obtenido previamente (en la etapa 1) con uno o más poliácidos, preferentemente uno o más ácidos dicarboxílicos de cadena lineal y, opcionalmente, uno o más de otros poliácidos.

Se puede usar presión reducida o vacío para destilar etilen glicol hasta que obtener el número de hidroxilo deseado. Alternativamente, se puede aplicar presión reducida o vacío para destilar una parte de etilen glicol, seguido de una reacción de condensación con uno o más poliácidos, preferentemente uno o más ácidos dicarboxílicos de cadena lineal y, opcionalmente, uno o más de otros poliácidos.

35 Dependiendo de si se destila o no en primer lugar (parte de) etilen glicol, puede variar la proporción en peso final de dianhidrohexitol con respecto a ácidos dicarboxílicos de cadena lineal (por ejemplo, isosorbide con respecto a ácido succínico).

40 De manera ideal, la proporción en peso final de dianhidrohexitol con respecto a ácido dicarboxílico lineal (por ejemplo, isosorbide con respecto a ácido succínico) es de 0,3 a 2,5, normalmente de 0,5 a 2, y preferentemente de 0,7 a 1,4. Los valores de Tg, como se sabe, pueden variar y se pueden adaptar al uso final.

Si se pretende obtener valores elevados de Tg, es mejor aplicar en primer lugar vacío para reducir el número de hidroxilo del pre-polímero con funcionalidad de hidroxilo obtenido en la etapa (1) del proceso de la invención.

Esto puede resultar particularmente ventajoso cuando se convierten poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención, en una etapa de reacción adicional, en un poliéster con funcionalidad de (met)acrililo.

45 En el proceso de la invención, se obtiene la carboxilación, por ejemplo, haciendo reaccionar un pre-polímero con funcionalidad de hidroxilo previamente obtenido (en la etapa 1, seguido posiblemente de una etapa de presión reducida o vacío) con uno o más poliácidos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de cadena lineal, que se pueden usar solos o en combinación con uno o más de otros poliácidos.

50 En un proceso preferido de la invención, se usan uno o más poliácidos para dicha ampliación de cadena y/o dicha carboxilación. Los poliácidos preferidos para su uso en dicha etapa de ampliación de cadena y/o dicha carboxilación son ácidos dicarboxílicos de cadena lineal. Dichos ácidos dicarboxílicos de cadena lineal se pueden usar solos o en combinación con uno o más de otros poliácidos. Por "otro" se entiende en este contexto diferente del(de los) ácido(s)

dicarboxílico(c) usado(s) (por ejemplo, ácido succínico).

Preferentemente al menos uno, y más preferentemente todos, de los poliácidos usados para dicha ampliación de cadena y/o dicha carboxilación en la etapa (2) son poliácidos renovables.

5 En una realización de la invención, la etapa de ampliación de cadena y/o carboxilación en el proceso de la invención va seguida de una etapa a presión reducida (< 1 atm) o vacío (por ejemplo, 50 mm de Hg). De manera ventajosa, se aplica presión reducida o vacío hasta que se obtenga el grado de condensación deseado.

10 Preferentemente la etapa (2), y más en particular la etapa de ampliación de cadena y/o la etapa de carboxilación de la misma, se lleva a cabo en condiciones de temperatura de 120°C a 260°C, en particular de 200 a 260°C. Más preferentemente la etapa (2), y más en particular la etapa de ampliación de cadena y/o la etapa de carboxilación de la misma, se lleva a cabo a temperaturas por debajo de 250°C, más particularmente a temperaturas entre 220 y 240°C.

También se puede llevar a cabo la terminación de anhídrido en la etapa 2. Para este tipo de reacción, normalmente la temperatura de reacción de la etapa 2 está entre 120°C y 240°C, preferentemente entre 160°C y 200°C.

15 El poli(tereftalato de etileno) y/o poli(isoftalato de etileno) usados como material de partida en el proceso de la invención se pueden proporcionar en forma de un material (o reaccionante) que comprende dicho poli(tereftalato de etileno) o poli(isoftalato de etileno). De manera ventajosa, el material es un material reciclado.

En particular, resultan adaptados los materiales que comprenden poli(tereftalato de etileno), mas en particular poli(tereftalato de etileno) reciclado.

20 Preferentemente, el material que contiene poli(tereftalato de etileno) reciclado es poli(tereftalato de etileno) reciclado, más en particular residuo de PET.

Por supuesto, también se puede usar PET no reciclado (o PET virgen) en lugar de PET reciclado. El uso de poli(isoftalato de etileno) como reaccionante en la etapa (1) del proceso de la invención es particularmente ventajoso para mejorar la durabilidad al aire libre.

25 En una realización de la invención, en primer lugar se prepara un poli(isoftalato de etileno) a través de condensación directa de etilen glicol y ácido isoftálico y/o isoftalato de dimetilo. Posteriormente, se somete dicho poli(isoftalato de etileno) a una etapa de glucolisis como se describe en la etapa (1) del proceso de la invención. Se puede preparar el poli(isoftalato de etileno) en el mismo reactor o en otro reactor. Alternativamente, se puede usar poli(isoftalato de etileno) reciclado.

30 Preferentemente, el poli(tereftalato de etileno) y/o poli(isoftalato de etileno) son la única fuente de etilen glicol y de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico incorporada en los poliésteres de la invención.

La presente invención también se refiere a poliésteres que se pueden obtener (o que se obtienen) por medio del proceso de la invención.

En particular, se proporciona un poliéster con funcionalidad de hidroxilo o carbonilo que comprende restos de

- 35 (a) ácido tereftálico y/o ácido isoftálico,
- (b) etilen glicol,
- (c) un dianhidrohexitol, y
- (d) uno o más ácidos dicarboxílicos de cadena lineal.

Los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carbonilo de la invención pueden además, opcionalmente, comprender restos (e) de uno o más de otros polioles (e1) y/o de uno o más de otros poliácidos (e2).

40 Por otros polioles (e1) se entiende un poliol diferente de dicho dianhidrohexitol. Preferentemente, el poliol también es diferente de etilen glicol. De manera ventajosa, el otro poliol (e1) es diferente de los restos (b) y (c).

Por otros poliácidos (e2) se entiende un poliácido diferente de los ácidos dicarboxílicos (d) de cadena lineal. Preferentemente, el poliácido también es diferente de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico. De manera ventajosa, el otro poliácido (e2) es diferente de los restos (a) y (d).

45 De manera ventajosa, el otro poliácido (e2) no es un ácido graso, en particular no es un ácido graso de dímero o trímero saturado o insaturado.

De manera ventajosa, el ácido (d) dicarboxílico de cadena lineal no es un ácido graso, en particular no es un ácido graso de dímero saturado o insaturado.

En una realización de la invención, los ácidos dicarboxílicos (d) de cadena lineal y los otros poliácidos (e2) que se usan en la preparación de los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo, y en particular en la preparación de poliésteres con funcionalidad de carboxilo de la invención, son diferentes de un ácido graso, más particularmente son diferentes de un ácido graso de dímero o trímero saturado o insaturado.

5 De manera ventajosa, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención, y en particular los poliésteres con funcionalidad de carboxilo de la invención, comprenden, basándose en el peso total del poliéster, menos de un 20 % en peso, normalmente menos de un 5 % en peso, preferentemente menos de un 1 % en peso, más preferentemente menos de un 0,1 % en peso, de restos de ácido graso.

10 De manera ventajosa, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención, y en particular los poliésteres con funcionalidad de carboxilo de la invención, no comprenden restos de ácido graso, en particular no comprenden restos de ácido graso de dímero o trímero saturado o insaturado, más en particular no comprenden restos de ácido graso de dímero saturado.

15 En una realización de acuerdo con la invención, los porcentajes en peso de los restos (a), (b), (c), (d) y los restos opcionales (e2) y/o (e2) suman un 100 %. Los poliésteres con grupo funcional de hidroxilo o carboxilo de la invención, de manera ventajosa, tienen un peso molecular medio expresado en número, medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), de 300 a 1500 dalton, preferentemente de 350 a 15000 dalton, en particular de 500 a 15000 dalton.

20 Normalmente, el Mn de los poliésteres es de al menos 400 dalton. Preferentemente, el valor de Mn es de al menos 550 dalton, más preferentemente de al menos 750 dalton, del modo más preferido de al menos 1100 dalton. Preferentemente, el valor de Mn es de 11000 dalton, más preferentemente de como máximo 8500 dalton, dependiendo del tipo de revestimiento en el que se usa el poliéster. Normalmente, el valor de Mn se mide por medio de GPC usando patrones de poliestireno.

25 Mn se mide por medio de GPC en THF (tetrahidrofurano) en un columna de 3xPLgel 5 μ m Mixed-D LS 300x7,5 mm de intervalo de peso molecular de 162 a 377400 g/mol calibrada con patrones de poliestireno, a 40°C. Normalmente, se usa el Índice de Refracción (RI) como detector.

30 Preferentemente, los poliésteres con grupo funcional de hidroxilo o carboxilo de la invención se preparan a partir, basándose en el peso total del poliéster, de 5 % a 35 % en peso de restos de etilen glicol (b). Preferentemente, la cantidad de restos de etilen glicol en el poliéster es de al menos 10 % en peso, normalmente de al menos 12 % en peso, con frecuencia de al menos 15 % en peso. Normalmente, la cantidad de restos de etilen glicol en el poliéster no supera 30 % en peso.

Los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carbonilo de la invención comprenden, basándose en el peso total del poliéster:

(a) de 10 % a 80 % en peso de restos de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico,

(b) de 5 % a 35 % en peso de restos de etilen glicol,

35 (c) de 5 % a 40 % en peso de restos de dianhidrohexitol,

(d) de 5 % a 40 % en peso de restos de uno o más ácidos dicarboxílicos de cadena lineal, y

(e) opcionalmente, de 0 % a 40 % en peso de restos de uno o más de otros polioles (e1) y/o uno o más de otros poliácidos (e2).

40 Preferentemente, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención comprenden al menos 30 % en peso y preferentemente como máximo 60 % en peso de restos de ácido tereftálico y/o restos de ácido isoftálico.

Preferentemente, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención comprenden al menos 10 % en peso, normalmente al menos 12 % en peso, con frecuencia al menos 15 % en peso, y preferentemente como máximo 30 % en peso, de restos de etilen glicol.

45 Preferentemente, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención comprenden al menos 10 % en peso y preferentemente como máximo 30 % en peso de restos de dianhidrohexitol. Preferentemente, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención comprenden al menos 10 % en peso de restos de ácido dicarboxílico lineal y preferentemente como máximo 30 % en peso de restos de ácido dicarboxílico lineal.

50 Preferentemente, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención, opcionalmente, comprenden de 0 a 35 % en peso, generalmente de 0 a 20 % en peso de uno o más de otros restos de poliol y/o uno o más de otros restos de poliácido.

En la presente memoria, los porcentajes en peso están en el peso total del poliéster. En una realización de acuerdo

con la presente invención, los porcentajes en peso de los restos (a) a (e), como se ha identificado anteriormente, suman 100 %.

5 Generalmente, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención proceden de materiales basados en un poli(tereftalato de etileno) y/o un poli(isoftalato de etileno) que se somete a glucolisis en presencia de un dianhidrohexitol y además se hace reaccionar con uno o más ácidos dicarboxílicos de cadena lineal.

En general, menos de 10 % en peso de los restos (a) de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico presentes en los poliésteres de la invención proceden de un tereftalato de di-alquilo y/o isoftalato de dialquilo. Preferentemente, este porcentaje está por debajo de 5 % en peso.

Los porcentajes en peso de la presente memoria están basados en el peso total del poliéster.

10 El término "dianhidrohexitol" (c), usado en la síntesis de los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención, se refiere a cualquiera de los tres isómeros de un dianhidrohexitol, es decir, isosorbide, isoide y/o isomanide. Los tres isómeros se pueden usar solos o en forma de mezcla de dos o tres isómeros.

15 Preferentemente, el dianhidrohexitol (c) comprende al menos isosorbide, opcionalmente en combinación con al menos uno de isoide y isomanide. Del modo más preferido, el dianhidrohexitol (c) es isosorbide. El dianhidrohexitol, preferentemente, isosorbide, puede ser un poliol renovable.

20 Los ácidos dicarboxílicos (d) de cadena larga, usados en la síntesis de poliésteres con funcionalidad hidroxilo o carboxilo de la presente invención preferentemente son ácidos dicarboxílicos alifáticos de cadena lineal que, de manera ventajosa, están seleccionados entre ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido 1,12-dodecanodioico y posiblemente a partir de diácidos de dímero tales como Empol® o Pripol® 1013. Se prefiere ácido succínico, en particular ácido succínico obtenido a partir de recursos renovables. También se prefiere ácido adípico, en particular ácido adípico obtenido a partir de recursos renovables. Se prefieren también diácidos dímeros, en particular diácidos dímeros obtenidos a partir de recursos renovables.

25 En una realización de acuerdo con la presente invención, el ácido (d) dicarboxílico de cadena lineal que se usa en la síntesis de los poliésteres de la invención, más en particular en la síntesis de los poliésteres con funcionalidad de carboxilo de la presente invención, no es un ácido graso, o no procede de un ácido graso, más en particular no es un ácido graso dímero saturado o insaturado.

30 Los otros polioles (1), usados en la síntesis de los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la presente invención, están preferentemente seleccionados entre neopentil glicol, dietilen glicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, 1-etil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, bisfenol A hidrogenado, hidroxipivalato de neopentil glicol, glicerol, sorbitol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, y a partir de dioles dímeros, tales como SPEZIOL® 1075. Se prefieren sorbitol y/o glicerol y/o 1,3-propanodiol, más en particular sorbitol y glicerol. Glicerol es particularmente apropiado. También se prefieren dioles dímeros, en particular dioles dímeros obtenidos a partir de recursos renovables. También se prefiere dietilen glicol.

35 Preferentemente, los otros poliácidos (e2), usados en la síntesis de los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la presente invención, están seleccionados entre ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, anhídrido ftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido trimellítico, ácido piromellítico, o los correspondientes anhídridos (o cualquiera de estos). Los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo preferidos de la invención tienen un número de ácido o un número de hidroxilo de 10 a 310 mg KOH/g. Preferentemente, el número de ácido o el número de hidroxilo es de al menos 15 mg de KOH/g, más preferentemente de al menos 20 mg KOH/g. Preferentemente, el número de ácido o el número de hidroxilo es como máximo 200 g de KOH/g, con frecuencia como máximo de 150 g de KOH/g, más preferentemente como máximo 100 mg de KOH/g, aunque esto puede depender de la naturaleza del revestimiento en el que se usan.

40 Los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo preferidos de la invención se caracterizan por una temperatura de transición vítrea (Tg), medida por medio de Calorimetría de Barrido Diferencial de acuerdo con ASTM D3418 con un gradiente de calentamiento de 20°C por minuto, de menos que 120°C, más preferentemente menos que 100°C y del modo más preferido menos que 80°C. Preferentemente, Tg es al menos 40°C, más preferentemente al menos 45°C, del modo más preferido al menos 50°C, si el poliéster se usa en un revestimiento en forma de polvo. Normalmente, en las composiciones de revestimiento líquidas los poliésteres se usan con un valor de Tg de al menos -100°C, preferentemente al menos -50°C, más preferentemente al menos -20°C.

45 Los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo preferidos de la invención tienen una viscosidad Brookfield (cono/placa) de acuerdo con ASTM D4287-88, de 50 mPa·s a temperatura ambiente (por ejemplo, 25°C) hasta 15000 mPa·s a 200°C. Preferentemente, la viscosidad Brookfield (cono/placa) a temperatura ambiente (por ejemplo, 25°C) es de al menos 500 mPa·s, más preferentemente de al menos 700 mPa·s. Preferentemente, la viscosidad Brookfield (cono/placa) a 200°C es como máximo 12000 mPa·s, más preferentemente como máximo 10000 mPa·s.

Preferentemente, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo y/o carboxilo de la invención son poliésteres amorfos.

A continuación, algunas formas preferidas de producir los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención:

5 Preferentemente, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo de la invención se obtienen a partir de la trans-esterificación (también denominada glucolisis) de poli(tereftalato de etileno) con dianhidrohexitol, preferentemente isosorbide, y, opcionalmente, uno o más de otros polioles, tales como glicerol y/o sorbitol. Otro ejemplo de dicho otro poliol es 1,3-propanodiol.

10 Al prepolímero con funcionalidad de hidroxilo obtenido de este modo, se añade un ácido dicarboxílico de cadena lineal, preferentemente ácido succínico, y, opcionalmente, uno o más de otros poliácidos. La policondensación continua, en primer lugar a presión atmosférica, posteriormente a presión reducida hasta que se obtienen las características de poliéster apropiadas.

15 Cuando se comienza a partir de poli(tereftalato de etileno) (reciclado), el dianhidrohexitol junto con otro poliol, preferentemente glicerol, se introduce en un reactor convencional equipado con un agitador magnético, una entrada de gas inerte (por ejemplo nitrógeno), un termopar, una columna de destilación conectada a un condensador refrigerado por agua, un separador de residuos y un tubo de conexión de vacío y se calienta hasta 160°C. Preferentemente, también está presente un catalizador de transesterificación, tal como trioctoato de n-butillitio o tetran-n-butiltitanato.

20 Una vez que se ha alcanzado 160°C, el poli(tereftalato de etileno) (reciclado) se añade gradualmente bajo agitación, al tiempo que se eleva la temperatura hasta 230°C. Una vez que se alcanza 230°C y todo el contenido del reactor se convierte en fase líquida, se continua la agitación, bajo atmósfera de nitrógeno, durante otras 3 horas. Si fuese necesario, con el fin de reducir el contenido de etilen glicol en el prepolímero con funcionalidad de hidroxilo, se puede aplicar en este caso una etapa de vacío hasta que se obtenga el número de hidroxilo asumido. Posteriormente, se enfría el contenido del reactor hasta una temperatura de 160°C a 200°C y se añade un ácido dicarboxílico de cadena lineal, preferentemente ácido succínico, opcionalmente junto con uno o más de otros poliácidos. Se puede añadir un catalizador de condensación, tal como trioctoato de n-butilestaño. Se calienta el contenido del reactor de nuevo hasta 230°C. A continuación, se agita el contenido del reactor durante otras dos horas a 230°C, bajo atmósfera de N₂ (nitrógeno) a presión atmosférica. A continuación, se aplica vacío y el grado de esterificación seguido de la determinación de la cantidad de agua formada durante el transcurso de la reacción y las propiedades del poliéster obtenido, por ejemplo el número de hidroxilo, el número de ácido, el peso molecular o la viscosidad.

30 Durante o al final de la poliesterificación, de manera opcional, se pueden añadir estabilizadores de color, por ejemplo, antioxidantes fenólicos tales como IRGANOX®1010 (Ciba) o estabilizadores de tipo fosfonito y fosfito, tales como tributilfosfito, en una cantidad de 0 a 1 % en peso de los reaccionantes. Opcionalmente, se pueden añadir catalizadores de reticulación a los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo (termoestables) de la invención, mientras se encuentran todavía en estado fundido. Estos catalizadores opcionales se añaden con el fin de acelerar la reticulación de la composición termoestable durante el curado. Ejemplos de dichos catalizadores incluyen aminas (por ejemplo, 2-fenilimidazolina), fosfinas (por ejemplo, trifenilfosfina), sales de amonio (por ejemplo bromuro de tetrabutilamonio o cloruro de tetrapropilamonio), sales de fosfonio (por ejemplo, bromuro de etiltrifenilfosfonio, cloruro de tetrapropilfosfonio), catalizadores de estaño (por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño), catalizadores de bismuto (por ejemplo, neodecanoato de bismuto) o catalizadores de cinc (por ejemplo octoato de cinc) entre otros. Se pueden introducir otros catalizadores bloqueados o latentes, tales como los descritos por ejemplo en el documento US 5.134.239 o WO 0137991, o catalizadores encapsulados tales como los descritos por ejemplo en el documento US 6.274.673 o EP 1.348.742. Preferentemente, estos catalizadores se usan en una cantidad de 0 a 5 % con respecto a peso de los poliésteres.

45 El dianhidrohexitol, el ácido dicarboxílico de cadena lineal, los otros poliácidos y/o los otros polioles usados en el proceso de preparación de la invención (cualquiera de las realizaciones anteriores) se pueden obtener a partir de recursos renovables.

50 En una realización de la presente invención, los poliésteres de la invención se preparan a partir de reaccionantes que comprenden (o que incluyen) poli(tereftalato de etileno) reciclado y/o poli(isoftalato de etileno) reciclado, y a partir de uno o más polioles y/o poliácidos, en los que al menos uno de los polioles y/o poliácidos se obtiene a partir de recursos renovables. Preferentemente, todos los polioles y/o poliácidos usados se obtienen a partir de recursos renovables.

55 En una realización específica de la presente invención, los poliésteres de la invención se preparan a partir de reaccionantes que comprenden (o incluyen) poli(tereftalato de etileno) reciclado y a partir de uno o más polioles y/o poliácidos, en los que al menos uno de los polioles se obtiene a partir de recursos renovables. Preferentemente, todos los polioles y/o poliácidos usados se obtienen a partir de recursos renovables.

Los polioles y/o poliácidos obtenidos a partir de recursos renovables se obtienen preferentemente a partir de materias primas de origen biológico tales como aceites vegetales, almidón, celulosa/pulpa, azúcar, fibras naturales

y/o otras materias primas vegetales.

5 Se pueden usar los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo y/o carboxilo de la invención en una composición de revestimiento termoestable y/o en una composición de revestimiento apta para curado por radiación. La composición de revestimiento termoestable puede ser una composición de revestimiento en forma de polvo o una composición de revestimiento líquida. La composición de revestimiento líquida de acuerdo con la invención puede estar basada en agua o basada en disolvente. Un aspecto de la invención se refiere a dichas composiciones de revestimiento.

10 Las composiciones de revestimiento termoestables preferidas de la invención comprenden al menos un poliéster con funcionalidad de hidroxilo y/o carboxilo de la invención, junto con un agente de reticulación que tiene grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos funcionales de los poliésteres. Dependiendo del tipo de agente de endurecimiento usado, puede resultar deseable la presencia de un catalizador ácido.

Tras la aplicación y curado a temperaturas entre temperatura ambiente (por ejemplo, 25°C) y 200°C, las composiciones de revestimiento termoestables de la invención, de manera ventajosa, tienen como resultado revestimientos que exhiben un flujo excelente y muestran flexibilidad. Para los revestimientos en forma de polvo, con frecuencia las temperaturas de curado están entre 100°C y 200°C.

15 Normalmente, se usan poli(poliol de éster) en las composiciones de revestimiento líquidas. Cuando se consideran las composiciones de revestimiento basadas en disolvente, preferentemente las disoluciones de poliéster usadas se caracterizan por medio de una fracción de masa de sólidos de al menos 60 %, de manera ventajosa al menos 70 %, más preferentemente al menos 75 % (determinada de acuerdo con DIN EN ISO 3251). La fracción de masa preferida de sólidos no supera 99 %.

20 Preferentemente, las disoluciones de poliéster se caracterizan por una viscosidad dinámica (de acuerdo con DIN EN ISO 3219 a 23°C) de 50 a 35000 mPa·s. Preferentemente, la viscosidad es de al menos 500 mPa·s, más preferentemente de al menos 1000 mPa·s, del modo más preferido de al menos 1500 mPa·s. Preferentemente, la viscosidad es como máximo de 30000 mPa·s, más preferentemente de como máximo 25000 mPa·s, del modo más preferido como máximo 20000 mPa·s.

25 Preferentemente, los poliésteres usados en la presente memoria tienen un número de hidroxilo (OH) sobre la resina sólida (de acuerdo con DIN EN ISO 4629) de entre 10 y 310 mg de KOH/g, más preferentemente entre 10 y 300 mg de KOH/g. Preferentemente, el número de OH es de al menos 50 mg de KOH/g, más preferentemente de al menos 80 mg de KOH/g, del modo más preferido de al menos 100 mg de KOH/g. Preferentemente, el número de OH es como máximo de 250 mg de KOH/g.

30 Normalmente, los poli(poliol de éster) usados en las composiciones de revestimiento líquidas son poli(poliol de éster) de baja masa molecular. Los poli(poliol de éster) de baja masa molecular se pueden modificar física o químicamente por medio de reacción, por ejemplo, con compuestos de isocianato o compuestos que comprenden grupos oxirano. Otras posibles modificaciones incluyen la incorporación de derivados de urea de baja masa molecular. Los poli(poliol de éster) también pueden ser la base de polímeros de acrilato (inertados), tales como los descritos en los documentos US 6.258.897, EP 0776920 y EP 0896991, cuyo contenido se incorpora por referencia en la presente memoria.

En la composición de revestimiento líquida, se puede sustituir parcialmente el poliéster de acuerdo con la presente invención por una resina acrílica.

40 De este modo, la composición de revestimiento líquida comprende al menos una resina acrílica y al menos una poli(resina de éster) con una proporción de poli(resina de éster) : resina acrílica entre 4:1 y 2:1, preferentemente entre 3,5:1 y 2,5:1, más preferentemente entre 3,2:1 y 2,2:1, del modo más preferido entre 3:1 y 2,2:1.

Preferentemente, la composición de revestimiento líquida usada en el proceso de acuerdo con la invención además comprende al menos un agente de endurecimiento. Los agentes de endurecimiento apropiados se conocen bien en la técnica.

45 Los posibles agentes de endurecimiento (o agentes de reticulación) incluyen poliisocianatos (bloqueados o no bloqueados), resina de amina, resinas fenólicas, poli(ácidos carboxílicos) y sus anhídridos (véase por ejemplo el documento US 6.258.897). Se pueden usar los poliisocianatos en forma no bloqueada para el curado a temperaturas moderadas o a temperatura ambiente. Para el curado a temperatura elevada, de manera adicional, son apropiados poliisocianatos bloqueados y también poli(ácidos carboxílicos) y sus anhídridos.

50 Las resinas de amina son agentes de endurecimiento preferidos (o agentes de curado), más en particular resinas de urea, resinas de melamina y/o resina de benzoguanamina. Estos son productos de condensación de urea-eterificada, melamina- o benzo-guanamina-formaldehído, respectivamente. Se prefieren particularmente las resinas de melamina y especialmente las resinas de melamina metiladas de alto contenido en sólidos, tales como las resinas de hexametoximetilmelamina.

55 "Alto contenido en sólidos", en el presente contexto, se refiere a una fracción en masa de sólidos de al menos 70 %,

en particular de al menos 75 %, preferentemente de al menos 95 %. Los agentes de endurecimiento apropiados son, por ejemplo, resinas de hexametoximetilmelamina con una fracción en masa de sólidos por encima de 98 %. Otros ejemplos preferidos incluyen resinas de imino superiores con una fracción en masa de sólidos dentro del intervalo de 78 % a 82 %.

- 5 Preferentemente, se añade un catalizador ácido cuando se usan resinas de amina como agentes de endurecimiento. En una realización de la invención, la composición de revestimiento líquida usada comprende además un catalizador ácido.

10 Con frecuencia, las resinas de amina completamente alquiladas requieren un catalizador de ácido fuerte tal como CYCAT® 4045, mientras que las resinas de imina superiores y alquiladas, en general, únicamente necesitan un catalizador de ácido débil. También las resinas de urea y glicolurilo responden mejor a un catalizador de ácido fuerte.

Ejemplos de posibles catalizadores incluyen ácido p-toluen sulfónico bloqueado (pTSA), pirofosfato de dimetilo (DMAPP), ácido dodecilbencenosulfónico (DDBSA) y ácido dinonilnaftalendisulfónico (DNNDSA). Los catalizadores preferidos son ácidos p-toluen sulfónicos bloqueados con amina tales como ADDITOL® VXK 6395 y CYCAT® 4045.

- 15 Preferentemente, la fracción en masa de la(s) resina(s) en la composición de revestimiento líquida está entre 10 % y 90 %. Preferentemente, la fracción en masa de la resina es de al menos 20 %, más preferentemente de al menos 50 %. Preferentemente, la fracción en masa de las resinas es como máximo de 85 %, más preferentemente de como máximo 80 %. Preferentemente, la fracción en masa del agente de endurecimiento en la composición de revestimiento líquida está entre 5 % y 70 %. Preferentemente, la fracción en masa del agente de endurecimiento es de al menos 10 %, más preferentemente de al menos 12 %. Preferentemente, la fracción en masa del agente de endurecimiento es como máximo de 40 %, más preferentemente como máximo 25 %.

La proporción de las fracciones en masa de la(s) resina(s) y el(los) agente(s) de endurecimiento preferentemente está entre 6:1 y 1:1, más en particular entre 5:1 y 2:1.

- 25 Preferentemente, la fracción en masa de catalizador ácido opcional en la composición de revestimiento líquida está entre 0 % y 10 %, más en particular entre 0,1 5 y 10 %. Preferentemente, la fracción en masa de catalizador opcional es de al menos 0,3 %. Preferentemente la fracción en masa de catalizador opcional no supera 8 %.

30 Ejemplos de disolventes apropiados para las resinas y en particular los polioles de oligoéster preferidos y/o resinas acrílicas de la invención incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, tales como alquilbencenos, por ejemplo, xileno, tolueno; ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetatos con residuos de alcohol más largos, propionato de butilo, propionato de pentilo, acetato de éter monometílico de etilen glicol, el correspondiente acetato de éter metílico, y acetato de éter metílico de propilen glicol; éteres, tales como éter monobutílico, monometílico y monoetilico de etilen glicol; glicoles, alcoholes; cetonas tales como metil isoamil cetona y metil isobutil cetona; lactonas y mezclas de dichos disolventes. Otros disolventes que se pueden usar incluyen los productos de reacción de lactonas con glicoles o alcoholes. En particular, se prefieren mezclas de un dimetiléster (tal como DME-1, un dimetiléster de santosol de ácido adípico, glutárico & succínico) y S-100 (un disolvente de hidrocarburo aromático procedente de HuaLun Chemistries). Butanol puede contribuir a estabilizar el almacenamiento de pinturas.

- 40 La fracción en masa de los disolventes opcionales en la composición de revestimiento líquida normalmente está entre 0 % y 50 %. Preferentemente, la fracción en masa de los disolventes opcionales es de al menos 5 %, más preferentemente de al menos 10 %. Preferentemente, la fracción en masa de los disolventes opcionales es como máximo de 40 %, más preferentemente de como máximo 30 %.

45 La composición de revestimiento líquida de la invención puede además comprender pigmentos y/o colorantes y/o sustancias de relleno. Ejemplos de sustancias de relleno incluyen talco, mica, caolín, yeso, polvo de cuarzo, polvo de pizarra, diferentes sílices, silicatos, etc. La fracción en masa o los pigmentos opcionales y/o colorantes y/o sustancias de relleno de la composición de revestimiento líquida preferentemente está entre 0 % y 50 %, más preferentemente entre 2 % y 40 %.

La resina de la composición de revestimiento líquida se puede aplicar al sustrato por medio de cualquier proceso de revestimiento apropiado para ello. Sus ejemplos incluyen cepillado, inmersión, revestimiento por flujo, revestimiento por rodillos o revestimiento por cuchillas, pero especialmente por medio de pulverización.

- 50 Una vez que se ha revestido el sustrato con la composición de revestimiento líquida, se cura la última. El curado, es decir, la reticulación se logra gracias a cualquier medio bien conocido por los expertos en la técnica. Para los fines de la invención, generalmente, los materiales de revestimiento líquidos se curan con un intervalo de temperaturas de 20°C a 160°C, preferentemente entre 23°C y 140°C, por ejemplo, en veinte minutos a diez días, más en particular de 15 minutos a 120 minutos.

- 55 En una realización de la invención, el proceso de la invención descrito comprende además una etapa de conversión de un poliéster con funcionalidad de hidroxilo o un poliéster con funcionalidad de carboxilo como se ha descrito

anteriormente en un poliéster con funcionalidad de (met)acrililo, más en particular en poliésteres con terminación de grupo (met)acrililo. En la presente invención, se entiende que el término "(met)acrililo" engloba tanto compuestos de metacrililo como derivados, así como también sus mezclas. La presente invención además se refiere a poliésteres obtenidos (o que se pueden obtener) por medio de dichos procesos de la invención.

- 5 Un aspecto de la invención se refiere a dichos poliésteres con funcionalidad de (met)acrililo obtenidos o preparados a partir de un poliéster con funcionalidad de hidroxilo o con funcionalidad de carboxilo de la invención.

En una realización de acuerdo con la presente invención, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo y en particular los poliésteres con funcionalidad de carboxilo a partir de los cuales se preparan los poliésteres con funcionalidad de (met)acrililo de la invención, comprenden, en base al peso total del poliéster, menos de 20 % en peso, normalmente menos de 5 % en peso, preferentemente menos de 1 % en peso, más preferentemente menos de 0,1 % en peso de restos de ácido graso. De manera ventajosa, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo y en particular los poliésteres con funcionalidad de carboxilo a partir de los cuales se preparan los poliésteres con funcionalidad de (met)acrililo de la invención, no comprenden restos de ácido graso, en particular no comprenden restos de ácido graso dímero o trímero saturado o insaturado, más en particular no comprenden restos de ácido graso dímero saturado.

Los poliésteres con funcionalidad de (met)acrililo de la invención, más en particular los poliésteres con terminación de grupo (met)acrililo de la invención, son particularmente útiles en las composiciones de revestimiento aptas para curado térmico y/o por radiación, opcionalmente en combinación con uno o más agentes de co-endurecimiento etilénicamente insaturados.

- 20 La conversión de los poliésteres con funcionalidad de carboxilo e hidroxilo de la presente invención en poliésteres con terminación de grupo (met)acrililo se puede llevar a cabo a través de la reacción de un diisocianato con un met(acrilato) de hidroxialquilo y los grupos hidroxilo terminales de un poliéster; o a partir de la reacción de (met)acrilato de glucidilo y los grupos carboxilos terminales de un poliéster. De forma alternativa, se puede obtener un poliéster con terminación de grupo (met)acrililo a partir de la reacción de ácido (met)acrílico y los grupos hidroxilo terminales de un poliéster.

El (met)acrilato de hidroxialquilo usado para la reacción con el diisocianato en la reacción anterior está seleccionado preferentemente entre (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2- ó 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-, 3- y 4-hidroxibutilo.

- 30 El diisocianato usado para la reacción con el (met)acrilato de hidroxialquilo y el grupo hidroxilo que contiene el poliéster en la reacción anterior está preferentemente seleccionado entre 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isocianato de isoforona, IPDI), diisocianato de tetrametil-xileno (TMXDI), diisocianato de hexametileno (HDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, las mezclas técnicas con 2,4-diisocianatodifenilmetano y también los homólogos superiores de los diisocianatos anteriormente mencionados, 2,4-diisocianatotolueno y mezclas técnicas de ellos con 2,6-diisocianatotolueno, así como también el producto de copolimerización de α,α' -dimetil-meta-isopropenilbencilisocianato (TMI).

La conversión del poliéster con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo en un poliéster con funcionalidad de (met)acrililo se puede llevar a cabo en un proceso en masa o en un disolvente, tal como tolueno, en presencia de cualquiera de los catalizadores conocidos, tales como ácido p-toluen sulfónico.

- 40 Formas particularmente preferidas de producir poliésteres con funcionalidad de (met)acrililo de la invención se describen a continuación:

Tras completar la policondensación descrita anteriormente, el poliéster con funcionalidad hidroxilo o carboxilo de la invención en estado fundido, que se encuentra en el reactor, se deja enfriar hasta una temperatura de 100°C y 160°C, y se añade un inhibidor de polimerización por radicales, tal como fenotiazina o un inhibidor de tipo hidroquinona, en una proporción de por ejemplo de 0,01 a 1 % con respecto al peso del poliéster y se sustituye el nitrógeno por una entrada de oxígeno.

- 50 Cuando se parte del poliéster con funcionalidad de hidroxilo de la invención, se añade al mismo una cantidad sustancialmente equivalente de (met)acrilato de hidroxialquilo. Cuando se ha añadido todo el (met)acrilato de hidroxialquilo, se añade lentamente una cantidad equivalente de diisocianato a la mezcla. De manera opcional, se puede usar un catalizador de reacción de hidroxilo/isocianato. Ejemplos de dichos catalizadores incluyen éstos listados anteriormente para acelerar la reacción de reticulación. Preferentemente, estos catalizadores se usan en una cantidad de 0 a 1 %, con respecto al peso del poliéster.

De manera alternativa, se añade una cantidad sustancialmente equivalente de ácido (met)acrílico al poliéster con funcionalidad de hidroxilo de la invención. Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en 10 % a 50 % en peso de disolvente tal como tolueno, ciclohexano y/o heptano, a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 120°C, en presencia de 0,1 % a 5 % en peso de un catalizador tal como ácido sulfónico o ácido sulfúrico, que se puede lavar tras completar la reacción. De otro modo, cuando se parte de un poliéster con funcionalidad de carboxilo de la invención, se añade al mismo una cantidad sustancialmente equivalente de

(met)acrilato de glucidilo. De manera opcional, se puede usar un catalizador para la reacción de ácido/epoxi. Ejemplos de dichos catalizadores incluyen estos mencionados anteriormente para acelerar la reacción de reticulación. Preferentemente, estos catalizadores se usan en una cantidad de 0,05 a 1 % con respecto al peso del poliéster.

- 5 Normalmente, se controla el grado de progresión de la reacción por medio de la determinación de las propiedades del poliéster obtenido, por ejemplo el número de hidroxilo, el número de ácido, el grado de insaturación y/o el contenido de (met)acrilato de glucidilo libre o (met)acrilato de hidroxialquilo.

10 Los poliésteres con funcionalidad de (met)acrilato de la invención obtenidos de este modo, se caracterizan preferentemente por un grado de insaturación de 0,15 a 5,00, normalmente de 0,15 a 4,00, miliequivalentes de enlaces dobles por gramo de poliéster. Preferentemente, el grado de insaturación varía de 0,35 a 3,00, más en particular de 0,35 a 2,00 miliequivalentes de enlaces dobles por gramo de poliéster. Preferentemente el grado de insaturación telequímica de los poliésteres con funcionalidad de (met)acrilato de la invención varía de 0 a 5,0, normalmente de 0 a 2,5, más preferentemente de 0 a 2 miliequivalentes de enlaces dobles por gramo de poliéster.

15 Los poliésteres de (met)acrilato preferidos para su uso en los revestimientos en forma de polvo tienen peso molecular medio expresado en número (Mn), medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), de al menos 400 dalton, normalmente de al menos 550 dalton, preferentemente de al menos 850 dalton, más preferentemente de al menos 1200 dalton.

20 Los poliésteres con funcionalidad de (met)acrilato preferidos para su uso en las composiciones de revestimiento aptas para curado por radiación tienen un peso molecular medio expresado en número (Mn), medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), de al menos 350 dalton, normalmente de al menos 400 dalton, preferentemente de al menos 550 dalton, más preferentemente de al menos 750 dalton.

25 Otro aspecto de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende al menos un poliéster con funcionalidad de (met)acrilato de la invención, y, preferentemente además que comprende al menos un oligómero etilénicamente insaturado y/o monómero. Preferentemente, el oligómero etilénicamente insaturado es un oligómero de (met)acrilato polifuncional. Por polifuncional se entiende la designación de un oligómero que tiene al menos dos grupos seleccionados entre grupos acrilato y/o metacrilato.

La composición de revestimiento puede ser una composición de revestimiento apta para curado por radiación o, de manera alternativa, una composición de revestimiento termoestable.

30 De este modo, se pueden preparar varios tipos de composiciones de revestimiento con un poliéster de acuerdo con la invención. La composición de revestimiento puede ser cualquier tipo de composición apta para curado por radiación y/o termoestable que comprenda al menos un poliéster con funcionalidad de hidroxilo, un poliéster con funcionalidad de carboxilo y/o un poliéster con funcionalidad de (met)acrilato como se ha descrito anteriormente. La composición de revestimiento termoestable, más en particular una composición de revestimiento en forma de polvo termoestable, constituye justo un ejemplo particular.

35 De manera ventajosa, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo, y en particular los poliésteres con funcionalidad de carboxilo, presentes en la composición de revestimiento en forma de polvo termoestable de acuerdo con la invención, comprenden, en base al peso total del poliéster, menos de 20 % en peso, normalmente menos de 5 % en peso, preferentemente menos de 1 % en peso, más preferentemente menos de 0,1 % en peso de restos de ácido graso.

40 De manera ventajosa, los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo, y en particular los poliésteres con grupo funcional de carboxilo, que se usan en la composición de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención no comprenden restos de ácido graso, en particular no comprenden restos de ácido graso de trímero o dímero saturado o insaturado, más en particular no comprenden restos de ácido graso de dímero saturado.

45 Las composiciones de revestimiento en forma de polvo termoestable de la presente invención, de manera ventajosa, no comprenden sustancialmente poliésteres semi-cristalinos. Normalmente, las composiciones de revestimiento en forma de polvo termoestables de la presente invención comprenden menos de 10 % en peso, en general menos de 5 % en peso de poliésteres semi-cristalinos. De manera ventajosa, las composiciones de revestimiento en forma de polvo termoestables de la presente invención no comprenden poliésteres semi-cristalinos.

50 También se proporciona en la presente invención una poli(resina de éster) que comprende al menos un poliéster de la invención. De nuevo, el poliéster puede ser cualesquiera de los poliésteres comentados anteriormente, y es un poliéster con funcionalidad de hidroxilo, un poliéster con funcionalidad de carboxilo y/o un poliéster con funcionalidad de (met)acrilato como se ha descrito anteriormente.

55 En una realización particular de la presente invención, las poli(resinas de éster) con funcionalidad de hidroxilo, carboxilo y/o (met)acrilato de la presente invención comprenden opcionalmente de 0 a 10 % en peso de un copolímero acrílico tal como se reivindica en el documento WO 2009/095460. Preferentemente, este copolímero acrílico se añade en una cantidad de al menos 0,5 % en peso, más preferentemente de al menos 1 % en peso,

basado en los poliésteres. Preferentemente, este copolímero acrílico se añade en una cantidad de como máximo 5 % en peso, más preferentemente como máximo 3 % en peso, basado en los poliésteres.

5 Normalmente, el copolímero acrílico se añade a los poliésteres de la invención, durante la etapa fundida, durante su síntesis o al final de su síntesis, antes o durante la descarga. Las composiciones de revestimiento termoestables y en particular las composiciones de revestimiento en forma de polvo termoestables son justo un aspecto de la invención.

10 Cuando se usa en las composiciones de revestimiento termoestables, el poliéster de la presente invención, de manera ventajosa, se formula con al menos un agente de reticulación, constituyendo de este modo el aglutinante de la formulación de revestimiento. Cuando es apto para curado por radiación, opcionalmente, uno o más agentes de co-endurecimiento pueden estar presentes en la composición de revestimiento (termoestable) tal como monómeros y/u oligómeros etilénicamente insaturados como se describe de manera adicional.

15 Una realización de la invención se refiere a una composición de revestimiento termoestable que comprende al menos un poliéster de la invención y además comprende al menos un agente de reticulación capaz de reaccionar con los grupos funcionales de los poliésteres. Más en particular, la composición de revestimiento termoestable comprende al menos un poliéster con funcionalidad de hidroxilo de la invención y/o al menos un poliéster con funcionalidad de carboxilo de la invención y/o al menos un poliéster con funcionalidad de (met)acrililo de la invención.

20 Preferentemente, los agentes de reticulación que se pueden combinar con los poliésteres de la presente invención están seleccionados entre compuestos de poliepoxi, compuestos que contienen β -hidroxialquilamida, o compuestos de poliisocianato y sus mezclas.

25 Los compuestos de poliepoxi preferidos son sólidos a temperatura ambiente y contienen al menos dos grupos epoxi por molécula. Se prefieren especialmente los isocianuratos de triglicidilo, tal como el comercializado con el nombre de Araldite®PT810, mezclas de tereftalato de diglicidilo y trimellitato de triglicidilo, tal como las comercializadas con el nombre de Araldite®PT910 y Araldite®P912, y resinas epoxi basadas en bisfenol A tal como las comercializadas con los nombres de Araldite®GT 7004 o DER® 692.

También se pueden usar los copolímeros acrílicos que contienen grupos glucidilo obtenidos a partir de (met)acrilato de glucidilo, al menos un monómero alquil(met)acrílico y opcionalmente uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes de los monómeros alquil(met)acrílicos o monómeros de (met)acrilato de glucidilo tal y como se describe en el documento WO 91/01748.

30 Se prefieren especialmente las β -hidroxialquilamidas que contienen al menos un, preferentemente dos, grupos bis(β -hidroxialquil)amida. Dichos compuestos se han descrito por ejemplo en el documento US-A-4727111.

35 Ejemplos de compuestos de reticulación de poliisocianato incluyen los que están basados en diisocianato de isoforona bloqueados con ϵ -caprolactama, disponibles comercialmente como Vestagon®B1530, Ruco®NI-2 y Cargill®2400 o tolueno-2,4-diisocianato bloqueado con ϵ -caprolactama, disponible comercialmente como Cargill®2450 y diisocianato de hexametileno bloqueado con fenol.

40 Otra clase de compuestos de poliisocianato bloqueados que se pueden emplear son aductos de dímero de 1,3-diazetidín-2,4-diona de diisocianato de isoforona y un diol, en el que la proporción de grupos NCO con respecto a OH en la formación del aducto es de aproximadamente 1:0,5 a 1:0,9, la proporción molar de diazetidindiona con respecto a diol es de 2:1 a 6:5, el contenido de grupos isocianato libres en el aducto no es mayor que 8 por ciento y el aducto tiene un peso molecular de aproximadamente 500 a 4000 y un punto de fusión de aproximadamente 70 a 130°C. Dicho aducto está comercialmente disponible con el nombre de Vestagon® BF1540.

45 Por otra parte, cuando se consideran composiciones de revestimiento termoestables basadas en los poliésteres insaturados, en particular basadas en poliésteres funcionales de (met)acrililo de la invención, se pueden añadir a la formulación iniciadores de polimerización tal como los inhibidores basados en azobis o peróxidos. Ejemplos de estos iniciadores incluyen 2,2'-azobisisobutilnitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), peróxido de laurilo, di-t-butilperóxido, bis(4-t-butilciclohexil)peroxidicarbonato, t-butiperoxi-(2-etilhexanoato), peróxido de metiletilcetona y benzoilperóxido.

Opcionalmente, se pueden añadir uno o más agentes de co-endurecimiento seleccionados entre monómeros etilénicamente insaturados y/u oligómeros, de los cuales se proporcionan ejemplos apropiados a continuación.

50 Otro aspecto de la invención se refiere a una composición apta para curado por radiación que comprende al menos un poliéster con funcionalidad de (met)acrililo de la invención y al menos un monómero etilénicamente insaturado y/u oligómero.

55 Cuando se usa en las composiciones de revestimiento aptas para curado por radiación, el poliéster con funcionalidad de (met)acrililo de la invención, de manera ventajosa, se formula con uno o más monómeros etilénicamente insaturados y/u oligómeros, constituyendo de este modo el aglutinante de la formulación de

revestimiento. El aglutinante puede además comprender al menos un foto-iniciador, y, opcionalmente, al menos un foto-activador. Normalmente, los foto-iniciadores se añaden cuando la composición apta para curado por radiación de la invención se cura con radiación UV o radiación actínica pero no es necesario cuando se cura usando por ejemplo haces de electrones.

- 5 Los foto-iniciadores que se pueden usar de acuerdo con la presente invención se escogen entre los usados comúnmente para esta finalidad.

Foto-iniciadores apropiados que se pueden usar son por ejemplo compuestos aromáticos de carbonilo, tales como benzofenona y sus derivados alquilados o halogenados, antraquinona y sus derivados, tioxantona y sus derivados, éteres de benzoína, alfadonas aromáticas y no aromáticas, acetales de becilo y dialquilo, derivados de acetofenona y óxidos de fosfina.

10 Foto-iniciadores particularmente apropiados son, por ejemplo, 2,2'-dietoxi-1-acetofenona, 2-, 3- o 4-bromoacetofenona, 2,3-pentanodiona, hidroxiciclohexilfenilcetona, benzaldehído, benzoína, benzofenona, 9,10-dibromoantraceno, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 4,4'-diclorobenofenona, xantona, tioxantona, bencildimetilcetal, óxido de difenil(2,4,6-trimetilbencil)fosfina y similares.

- 15 De manera opcional, puede resultar ventajoso usar un foto-activador, tal como tributilamina, 2-(2-aminoetilamino)etanol, ciclohexilamina, difenilamina, tribencilamina o aminoacrilatos tales como, por ejemplo, el producto de adición de una amina secundaria, tal como dimetilamina, dietilamina, dietanolamina y similares, con un poli(poliacrilato de alcohol), tal como diacrilato de trimetilolpropano, 1,6-hexanodiol y similares.

20 Las composiciones de revestimiento aptas para curado por radiación de acuerdo con la invención pueden contener de 0 a 15 y preferentemente de 0,5 a 8 partes de foto-iniciadores para 100 partes en peso del aglutinante.

De manera ventajosa, una composición de revestimiento apta para curado por radiación de la invención comprende hasta 20 % en peso y preferentemente hasta 10 % en peso de un monómero etilénicamente insaturado y/o un oligómero etilénicamente insaturado, que preferentemente está seleccionado entre el triacrilato y el trimetacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, los epoxi acrilatos y metacrilatos que se forman por medio de reacción de un compuesto epoxi (por ejemplo, el éter de diglucídilo de Bisfenol A con ácido acrílico o metacrílico, los acrilatos de uretano y metacrilatos de uretano que se forman por medio de la reacción de un di- o poliisocianato orgánico con un hidroxialquilacrilato o un hidroxialquilmecrilato y opcionalmente un alcohol mono y/o polihidroxilado (por ejemplo, el producto de reacción de hidroxietil(met)acrilato con toluenediisocianato o isoforonadiisocianato), los acrilatos acrílicos o metacrilatos acrílicos, tales como, por ejemplo, el producto de reacción de ácido (met)acrílico con un copolímero que contiene grupos glucídilo obtenidos por medio de copolimerización de monómeros acrílicos, tales como n-butilmecrilato y metilmecrilato y similares.

25 De manera ventajosa, una composición de revestimiento apta para curado por radiación de la invención comprende hasta 50 % en peso, preferentemente hasta 30 % en peso y más preferentemente hasta 10 % en peso de un copolímero acrílico y/o polifenoxi(hidrogenado) etilénicamente insaturado y/o poliéster semi-cristalino y/o poliésteramida y/o poliuretano.

Ejemplos de monómeros diluyentes apropiados que se pueden usar incluyen: acrilato de beta-carboxietilo, butil(met)acrilato, metil(met)acrilato, (met)acrilato de isobutilo, 2-etilhexil(met)acrilato, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de n-laurilo, (met)acrilato de octilo/decilo, 2-hidroxietil(met)acrilato, fenoxietil(met)acrilato, mono(met)acrilato de nonilfenoletoxilato, 2-(2-etoxietoxi)etil(met)acrilato, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de éster glucídílico de ácido neodecanoico, N-vinil pirrolidona, diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), pentaeritritiltriacrilato (PETIA), trimetilolpropanotriacrilato (TMPTA), diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), fenilglucídileteracrilato, y sus derivados propoxilados y/o etoxilados (met)acrilados (tales como trimetilolpropano propoxilado y/o etoxilado (met)acrilado, glicerol, neopentilglicol y/o pentaeritritol).

- 45 Otro aspecto de la invención se refiere a una composición de revestimiento que se puede curar por medio de calor y radiación. Para la aplicación de curado dual, se puede introducir una combinación de ambos principios de formulaciones de revestimiento aptas para curado tanto por radiación como por calor.

Las composiciones de revestimiento de la invención pueden además comprender sustancias adicionales, incluyendo agentes reológicos tales como Rheocin R (Ashland), AC 540A (Honeywell), Disparlon PL-525 (Kusumoto), agentes de control de flujo tales como Resinflow PV5 (Worlee), Modaflow (Cytec Surface Specialities), Acronal 4F (BASF), agentes de dispersión de pigmentos tales como Solplus D510 (Lubrizol) o Disperbyk-180 (BYK), agentes de nivelación tales como el que se reivindica en el documento WO 2009/095460 y agentes de desgasificación tales como benzoína (BASF), etc.

55 Una realización particular de la presente invención se refiere a composiciones de revestimiento en forma de polvo aptas para curado por radiación o termoestables, y en particular a las composiciones de revestimiento en forma de polvo termoestables. Si la composición de revestimiento es una composición de revestimiento en forma de polvo, entonces el aglutinante puede además comprender varias sustancias adicionales usadas de manera convencional

en la fabricación de pinturas en forma de polvo y barnices. Sus ejemplos son aditivos tribo tales como Aditol P 950 (Cytec Surface Specialities), absorbedores de luz-UV tales como Tinuvin 900 (Ciba), estabilizadores de luz de amina con impedimento estérico representados por Tinuvin 144 (Ciba), otros agentes de estabilización tales como Tinuvin 312 y 1130 (Ciba), antioxidantes tales como Irganox 1010 (Ciba) y estabilizadores a partir del tipo de fosfonito o fosfito.

5 Aunque se añaden la mayoría o todos estos aditivos generalmente a la formulación de revestimiento en forma de polvo tras su preparación, no obstante, se pueden añadir al poliéster durante o al final de su síntesis cuando todavía están en la etapa fundida, o aunque abandonen el reactor.

Se pueden preparar ambos sistemas pigmentados así como barnices transparentes.

10 Se puede utilizar una variedad de colorantes y pigmentos en las composiciones de revestimiento, en particular en las composiciones de revestimiento en forma de polvo de la invención. Ejemplos de pigmentos útiles y colorantes son: óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc y similares, hidróxidos metálicos, polvos de metal, sulfuros, sulfatos, carbonatos, silicatos tales como silicato de amonio, negro de carbono, talco, arcilla de China, baritas, azules de hierro, azules de plomo, rojos orgánicos, marrones orgánicos y similares.

15 Además se proporciona en la invención un proceso para preparar una composición de revestimiento en forma de polvo de la invención. Los componentes de la composición de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención se pueden mezclar por medio de homogeneización en un mezclador o dispositivo de mezcla (por ejemplo, un mezclador de tambor). A continuación, en general, se homogeneiza la premezcla a temperaturas de 60°C a 100°C en un dispositivo de extrusión de husillo individual tal como un BUSS-Ko-Knetter o un dispositivo de extrusión de husillo doble como el PRISM o APV. La fracción sometida a extrusión, cuando se enfría, normalmente a continuación se muele para dar lugar a un polvo con un tamaño de partícula que varía de 10 a 150 µm. La composición de revestimiento en forma de polvo de la invención se puede depositar sobre el sustrato por medio del uso de una pistola de polvo tal como una pistola TRIBO o CORONA electrostática. Por otra parte, se pueden usar métodos bien conocidos de deposición de polvo tal como la técnica de lecho fluidizado.

25 Tras la deposición, de manera ventajosa, en general se calienta el polvo a una temperatura de entre 100°C y 250°C durante un tiempo de por ejemplo aproximadamente 0,5 a 30 minutos, provocando que las partículas fluyan y se fundan juntas para formar un revestimiento continuo, uniforme y suave sobre la superficie del sustrato. Cuando se hace referencia a los polvos aptos para curado por radiación, se cura el revestimiento en estado fundido por medio de irradiación UV o por medio de irradiación con haces de electrones acelerados. Para las aplicaciones de curado dual, se pos-calienta el revestimiento curado con el fin de obtener un curado adicional especialmente en estas regiones cuando el curado a través de irradiación resulta incompleto (zonas ocultas).

30 Las composiciones de revestimiento de la invención, especialmente las composiciones de revestimiento en forma de polvo de la invención, se pueden aplicar a los sustratos más diversos, tales como, por ejemplo, papel, cartón, madera, textil, plásticos, tales como policarbonatos, poli(met)acrilatos, poliolefinas, poliestirenos, poli(cloruros de vinilo), poliésteres, poliuretanos, poliamidas, copolímeros tales como acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o butirato de acetato de celulosa, y similares así como también sobre metales de diferente naturaleza tales como, por ejemplo, cobre, aluminio, acero, etc.

Los revestimientos obtenidos a partir de una composición de revestimiento en forma de polvo de acuerdo con la invención dieron como resultado revestimiento que exhibían un flujo excelente y flexibilidad dominante.

40 Las composiciones de revestimiento de la invención que comprenden al menos un poliéster de la presente invención son, como tal, particularmente útiles en las aplicaciones de contacto para bobinas o alimentos, especialmente el revestimiento de latas incluyendo el revestimiento del interior de latas metálicas, más particular las que albergan bebidas alcohólicas. Este es particularmente el caso de las composiciones de revestimiento en forma de polvo.

45 Las composiciones de revestimiento líquidas de la invención también se han mostrado muy apropiadas para estos fines y, en particular, para el revestimiento de bobinas y latas.

Los poliésteres de la invención, en particular los poliésteres con funcionalidad de hidroxilo de la invención, se pueden usar también en la preparación de polímeros etilénicamente insaturados tales como un polímero de poliuretano. Se prefieren polímeros de poliuretano dispersables en agua.

50 Normalmente, se preparan dichos polímeros de poliuretano dispersables en agua a partir de un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato.

Normalmente, el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato se forma por medio de reacción de al menos:

- (i) un exceso molar de poliisocianato; con
- (ii) un poliéster con terminación de hidroxilo de acuerdo con la presente invención;

(iii) opcionalmente, un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos reactivos con isocianato que es diferente de (ii); y

(iv) un compuesto reactivo con isocianato que contiene grupos hidrófilos que dan lugar al prepolímero dispersable en medio acuoso, bien directamente o tras la reacción con un agente de neutralización para proporcionar una sal.

El poliisocianato (i) usado de acuerdo con la presente invención para la preparación del prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato puede ser un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático, como se sabe bien en la técnica. Con frecuencia, se prefieren los diisocianatos o sus aductos. La cantidad total del poliisocianato (i) usada normalmente varía de 10 a 60 % en peso del polímero de poliuretano, preferentemente de 20 a 50 % en peso y más preferentemente de 30 a 40 % en peso.

Los compuestos orgánicos opcionalmente presentes (iii) que contienen al menos dos grupos reactivos de isocianato que se usan para la preparación del prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato pueden ser poli(poliol de éster), poli(poliol de éter), poli(poliol de carbonato), poli(poliol de acetal), poli(poliol de ésteramida) o poli(poliol de tioéter). Se prefieren los poli(poliol de éster), los poli(poliol de éter) y los poli(poliol de carbonatos). Se prefieren compuestos que tienen un peso molecular medio expresado en número dentro del intervalo de 400 a 5.000.

Normalmente, los compuestos (v) reactivos de isocianato incluyen los compuestos que contienen grupos aniónicos dispersantes que son necesarios para dar lugar al pre-polímero de poliuretano auto-dispersable en agua, tal como grupos de sal de sulfonato o sal de carboxilato.

Se prefieren particularmente grupos funcionales de sal aniónica seleccionados entre el grupo que consiste en grupos -COOM y -SO₃M, preferentemente el grupo -COOM, en el que M representa un metal alcalino o amonio, un grupo tetraalquilamonio o tetraalquilfosfonio. El contenido de grupo de sal aniónica colgante del polímero de poliuretano puede variar dentro de amplios límites, pero debería ser suficiente para proporcionar el poliuretano con el grado deseado de capacidad de dispersión en agua. Normalmente, la cantidad total de estos compuestos que contienen grupos aniónicos en el polímero de poliuretano es de 1 a 25 % en peso del polímero de poliuretano, preferentemente de 4 a 10 % en peso. Alternativamente, los grupos hidrófilos colgantes que dan lugar al prepolímero de poliuretano dispersable en agua son grupos ácidos que preferentemente están seleccionados entre grupos de ácido de carboxilo, ácido sulfónico y/o ácido fosfórico.

La preparación del prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato se puede llevar a cabo de manera convencional, haciendo reaccionar un exceso estequiométrico del(de los) poliisocianato(s) orgánico(s) con compuestos (ii) a través de (iv) en condiciones sustancialmente anhidras, a una temperatura entre 50 y 120°C, preferentemente entre 70 y 95°C, hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos de isocianato se haya completado de manera sustancial. Esta reacción se puede facilitar por medio de la adición de 5 a 40 % en peso, preferentemente de 10 a 20 % en peso de un disolvente, con el fin de reducir la viscosidad del prepolímero si esto resultara necesario. Disolventes apropiados, usados bien solos o en forma de mezcla, son los que son no reactivos con grupos isocianato tales como cetonas, ésteres y amidas tales como N,N-dimetilformamida, N-ciclohexilpirrolidona, y N-metilpirrolidona. Se prefieren cetonas y ésteres con un punto de ebullición relativamente bajo, tal como acetona, etil metil cetona, diisopropil cetona, isobutil metil cetona, acetato de metilo y acetato de etilo.

Si se desea, la preparación del prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato se puede llevar a cabo en presencia de cualesquiera catalizadores conocidos apropiados para la preparación de poliuretano tales como aminas y compuestos organometálicos.

Durante la preparación del prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato los reaccionantes (i) a través de (iv) se usan generalmente en proporciones que corresponden a una proporción de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 4:1, preferentemente de aproximadamente 1,3:1 a 3:1. Preferentemente, cualesquiera grupos ácidos que puedan estar presentes en el prepolímero de poliuretano se convierten en grupos de sal aniónica por medio de neutralización de dichos grupos, antes o de manera simultánea con la preparación de una dispersión acuosa de este prepolímero. El proceso de dispersión del prepolímero de poliuretano se conoce bien por parte de los expertos en la técnica, y requiere una mezcla rápida con un cabezal de mezcla de tasa de alta cizalladura. Preferentemente, se añade el prepolímero de poliuretano al agua con agitación intensa o, alternativamente, se puede agitar el agua en el prepolímero.

Ejemplos de agentes de neutralización apropiados incluyen bases orgánicas volátiles y/o bases no volátiles como se sabe bien en la técnica. Se debería calcular la cantidad total de agentes de neutralización de acuerdo con la cantidad total de grupos ácidos objeto de neutralización. Preferentemente, se usa en un exceso de 5 a 30 % en peso, preferentemente de 10 a 20 % en peso.

El prepolímero con funcionalidad de isocianato obtenido de esta forma además se puede hacer reaccionar con un expansor (v) de cadena que contiene hidrógeno y/o un compuesto insaturado (vi) que tiene en su molécula al menos una función insaturada, tal como funciones acrílicas, metacrílicas o alílicas y al menos una función nucleófila capaz de reaccionar con isocianatos. Es preferible la funcionalidad acrílica por su elevada reactividad. En particular, son

apropiados los ésteres acrílicos o metacrílicos con polioles, en los cuales al menos una funcionalidad hidroxilo queda libre, como hidroxialquil(met)acrilatos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo y que tienen una estructura lineal o ramificada. Ejemplos de compuestos mono-insaturados son hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato o hidroxibutilacrilato y similares. Ejemplos de compuestos poliinsaturados son diacrilatos de trimetilolpropano, diacrilatos de glicerol, triacrilato de pentaeritrol, triacrilato de dimetilolpropano y sus equivalentes polietoxilados, polipropoxilados o copolímeros de bloques. Se prefieren esos productos que proporcionan una composición final con un carácter no irritante. Por este motivo, los productos monoinsaturados así como también dimetilolpropanotriacrilato resultan especialmente preferidos.

Se puede usar el agente (vi) de terminación de cadena acrilada de tal forma que se convierta completamente durante la reacción con los grupos isocianato disponibles del prepolímero de poliuretano, es decir, la proporción molar de dichos grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo está preferentemente entre 1,0 y 2,0. Podría resultar deseable, para muchos requisitos específicos, que esta proporción sea inferior a 1. En particular, es posible añadir compuestos poliinsaturados no hidroxilados que no reaccionen con los grupos isocianato del prepolímero, y en exceso de entre 5-50 %, preferentemente entre 20-30 %, basado en el peso del prepolímero para mejorar la densidad de reticulación del polímero tras la irradiación.

Se pueden preparar dispersiones de polímero de poliuretano acuoso por medio de dispersión del prepolímero de poliuretano con terminación de grupo isocianato y/o etilénicamente insaturado (opcionalmente en forma de una disolución en un disolvente orgánico) en un medio acuoso, y opcionalmente expandir la cadena del prepolímero con un expansor (v) de cadena que contiene hidrógeno activo en la fase acuosa. El expansor (v) de cadena que contiene hidrógeno activo que se puede usar para reaccionar con el prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato es, de manera apropiada, una poliamina primaria o secundaria aromática o heterocíclica, alicíclica, alifática soluble en agua que tiene hasta 80, preferentemente hasta 12 átomos de carbono, o agua. En último caso, se obtiene un polímero de poliuretano que ha reaccionado de forma completa sin grupos isocianato libres residuales.

Generalmente, se lleva a cabo la reacción de expansión de cadena a una temperatura entre 5°C y 90°C, preferentemente entre 20°C y 50°C. Cuando el expansor de cadena es diferente de agua, por ejemplo una poliamina, se puede añadir al prepolímero antes o después de la dispersión en un medio acuoso que contiene el agente de neutralización para los grupos ácido colgantes de cadena. De acuerdo con otra realización, se puede expandir la cadena del prepolímero para formar un polímero de poliuretano al tiempo que se disuelve en un disolvente orgánico, seguido de la adición de agua a la disolución polimérica hasta que el agua se convierte en la fase continua y la posterior retirada del disolvente por medio de destilación para formar una dispersión acuosa del polímero de poliuretano. Preferentemente, se evitan los gradientes de concentración de amina localizados por medio de la formación previa de una disolución de poliamina usada para la expansión de cadena y la adición lenta de esta disolución a la dispersión de prepolímero de poliuretano.

Un aspecto de la invención se refiere a un polímero etilénicamente insaturado, en particular un poliuretano dispersable en agua como se ha descrito anteriormente.

Otro aspecto de la invención se refiere a una composición apta para curado por radiación, más en particular una composición acuosa apta para curado por radiación que comprende al menos un polímero etilénicamente insaturado, en particular al menos un poliuretano dispersable en agua de acuerdo con la invención. Las composiciones de revestimiento que comprenden dichos polímeros exhiben buena flexibilidad y resistencia a disolventes y a la decoloración.

Cuando se consideran composiciones de revestimiento líquidas aptas para curado por radiación, basadas o no en disolvente, o dispersadas en agua, se puede añadir uno o más fotoiniciadores bien conocidos en la técnica. Preferentemente, los fotoiniciadores se usan en una concentración de 0,1 a 10 %.

Las composiciones aptas para curado por radiación de la invención también pueden contener inhibidores tales como hidroquinona, toluhidroquinona, hidroquinona de éter momometílico, terc-butil hidroquinona, di-terc-butil hidroquinona y/o fenotiazina. Preferentemente, la cantidad de inhibidor usada es de 0 a 0,5 % en peso.

Se puede aplicar la composición apta para curado por radiación por medio de cualquier método convencional incluyendo revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización, revestimiento electrostático, revestimiento de película, revestimiento de cortina, aplicación de vacío, revestimiento por rodillos, revestimiento por cuchillas o cilindros de impresión y similares, a cualquier sustrato incluyendo madera, tejidos, papel, plásticos, cartón fibra, vidrio, fibras de vidrio, cerámicas, hormigón, cuero, metales y similares, con fines domésticos o industriales.

La aplicación de la resina apta para curado al sustrato se puede llevar a cabo a cualquiera temperatura apropiada, normalmente de 10 a 80°C, preferentemente a temperatura ambiente.

Tras revestir el sustrato con la composición apta para curado por radiación, se cura ésta última. Se puede evaporar el disolvente o agua, si estuvieran presentes, antes o durante el proceso de curado. El curado, es decir, la polimerización se puede conseguir gracias a cualquier medio apropiado bien conocido por los expertos en la técnica. El curado por radiación se puede llevar a cabo usando luz UV o radiación ionizante tal como rayos gamma, rayos-X o haz de electrones. En el proceso de acuerdo con la invención, se prefiere haz de electrones y especialmente

radiación-UV. Para el curado de las composiciones de acuerdo con la invención por medio de un haz de electrones acelerados, no es necesario usar un fotoiniciador, ya que este tipo de radiación produce por sí misma una cantidad suficiente de energía para producir radicales libres y garantizar que el curado es extremadamente rápido.

5 Además, la invención proporciona un artículo revestido, parcial o completamente, con una composición de revestimiento de la invención.

10 Además, la invención proporciona un proceso para revestir un artículo, parcial o completamente, con una composición de revestimiento, comprendiendo dicho proceso las etapas de aplicar, sobre al menos una superficie del artículo, una composición de revestimiento, seguido de una etapa de curado de la composición de revestimiento aplicada. El revestimiento usado puede ser una composición en forma de polvo, que es una composición de revestimiento bien termoestable o bien apta para curado por radiación, más en particular es una composición de revestimiento en forma de polvo termoestable.

Como se ha comentado anteriormente la composición de revestimiento que se usa puede, no obstante, también ser una composición de revestimiento líquida termoestable o apta para curado por radiación.

15 Los ejemplos que se muestran a continuación, ilustran la invención sin limitarla. Excepto cuando se indica lo contrario, las partes mencionadas a lo largo de la memoria descriptiva y en los ejemplos son partes en peso.

Ejemplo 1

Etapa 1

Se coloca una mezcla de 215,0 partes de isosorbide, 19,8 partes de glicerol junto con 1,0 parte de catalizador de titanato de tetra-n-butilo en un matraz de fondo redondo convencional de cuatro bocas.

20 Se calientan los contenidos del matraz al tiempo que se agita, bajo nitrógeno hasta una temperatura de 160°C. Posteriormente, se añaden lentamente 572,0 parte de poli(tereftalato de etileno) al tiempo que se agita y mientras se calienta gradualmente la mezcla hasta una temperatura de 230°C.

Trascurridas 3 horas a 230°C, se enfría el reactor hasta 160°C.

Etapa 2

25 Se añade una mezcla de 245,4 partes de ácido succínico junto con 1,0 parte de tributilfosfito y 1,0 parte de ácido butilestannoico al prepolímero con funcionalidad de hidroxilo de la etapa 1. Posteriormente, se calienta gradualmente la mezcla hasta 230°C. Tras un periodo de dos horas a 230°C se aplica gradualmente un vacío de 50 mm de Hg hasta que se obtienen las siguientes características:

AN = 35,2 mg de KOH/g

30 OHN = 5,5 mg de KOH/g

Brfld^{200°C} = 7380 mPa·s

Tb^{inactivada} (disco, 20 °/min) = 56°C

Etapa 3

35 Se añaden 5,0 partes de bromuro de etiltrifenilfosfonio al poliéster con funcionalidad de carboxilo, a 230°C, bajo agitación de nitrógeno. Se vacía el reactor trascurridos 30 minutos de mezcla.

Ejemplo 2

Etapa 1

40 De la misma manera que en el Ejemplo 1, se hace reaccionar una mezcla de 128,4 partes de isosorbide, 21,5 partes de glicerol, 1,0 parte de titanato de tetra-n-butilo y 738,7 partes de poli(tereftalato de etileno) reciclado durante 3 horas a una temperatura de 230°C. Se aplica gradualmente vacío con el fin de destilar 70,0 partes de etilen glicol de manera que se obtenga un prepolímero con funcionalidad de hidroxilo con un número de hidroxilo de 100 mg de KOH/g. A continuación, se enfría la mezcla de reacción hasta 160°C.

Etapa 2

45 Se añade una mezcla de 139,1 partes de ácido succínico junto con 1,0 parte de tributilfosfito y 1,0 parte de ácido butilestannoico al prepolímero con funcionalidad de hidroxilo de la etapa 1, a 160°C. Posteriormente, se calienta gradualmente la mezcla hasta 230°C. Tras un periodo de dos horas a 230°C se aplica gradualmente un vacío de 50 mm de Hg hasta que se obtienen las siguientes características:

AN = 53,1 mg de KOH/g

OHN = 5,2 mg de KOH/g

Brfld^{200°C} = 1650 mPa·s

Tb^{inactivada} (disco, 20 °/min) = 54°C

5 *Etapa 3*

Se añaden 5,0 partes de bromuro de etiltrifenilfosfonio al poliéster con funcionalidad de carboxilo, a 230°C, como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Etapa 1

10 De la misma manera que en el Ejemplo 1, se hace reaccionar una mezcla de 204,8 partes de isosorbide, 10,7 partes de glicerol, 1,0 parte de titanato de tetra-n-butilo y 620,2 partes de poli(tereftalato de etileno) reciclado durante 3 horas a una temperatura de 230°C hasta obtener un número de hidroxilo de 200 mg de KOH/g. A continuación, se enfría la mezcla de reacción hasta 160°C.

Etapa 2

15 Se añade una mezcla de 215,7 partes de ácido succínico junto con 1,0 parte de tributilfosfito y 1,0 parte de ácido butilestannoico al prepolímero con funcionalidad de hidroxilo de la etapa 1, a 160°C. Posteriormente, se calienta gradualmente la mezcla hasta 230°C. Tras un periodo de dos horas a 230°C se aplica gradualmente un vacío de 50 mm de Hg hasta que se obtienen las siguientes características:

AN = 26,7 mg de KOH/g

20 OHN = 57,6 mg de KOH/g

Brfld^{200°C} = 8710 mPa·s

Tb^{inactivada} (disco, 20 °/min) = 58°C

Etapa 3

25 Se añaden 5,0 partes de bromuro de etiltrifenilfosfonio al poliéster con funcionalidad de carboxilo, a 230°C, como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

30 De la misma manera que en el Ejemplo 1, se hace reaccionar una mezcla de 210,2 partes de isosorbide, 15,2 partes de glicerol, 1,0 parte de titanato de tetra-n-butilo y 650,8 partes de poli(tereftalato de etileno) reciclado durante 3 horas a una temperatura de 230°C hasta obtener un número de hidroxilo de 220 mg de KOH/g. A continuación, se enfría la mezcla de reacción hasta 160°C.

Etapa 2

35 Se añade una mezcla de 168,0 partes de ácido succínico junto con 1,0 parte de tributilfosfito y 1,0 parte de ácido butilestannoico al prepolímero con funcionalidad de hidroxilo de la etapa 1, a 160°C. Posteriormente, se calienta gradualmente la mezcla hasta 230°C. Tras un periodo de dos horas a 230°C se aplica gradualmente un vacío de 50 mm de Hg hasta que se obtienen las siguientes características:

AN = 6,0 mg de KOH/g

OHN = 32,5 mg de KOH/g

Brfld^{200°C} = 9300 mPa·s

Tb^{inactivada} (disco, 20 °/min) = 58°C

40 *Etapa 3*

Se añaden 6,7 partes de bromuro de dilaurato de dibutilo al poliéster con funcionalidad de carboxilo, a 200°C, como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5*Etapa 1*

5 De la misma manera que en el Ejemplo 1, se hace reaccionar una mezcla de 229,1 partes de isosorbide, 10,2 partes de glicerol, 1,0 parte de titanato de tetra-n-butilo y 595,3 partes de poli(tereftalato de etileno) reciclado durante 3 horas a una temperatura de 230°C. A continuación, se enfría la mezcla de reacción hasta 160°C.

Etapa 2

10 Se añade una mezcla de 101,9 partes de ácido succínico junto con 1,0 parte de tributilfosfito y 1,0 parte de ácido butilestanoico al prepolímero con funcionalidad de hidroxilo de la etapa 1, a 160°C. Posteriormente, se calienta gradualmente la mezcla hasta 230°C. Tras un periodo de dos horas a 230°C se aplica gradualmente un vacío de 50 mm de Hg hasta que se obtienen las siguientes características:

AN = 40 mg de KOH/g

OHN = 3 mg de KOH/g

Brfld^{200°C} = 7200 mPa·s

Etapa 3

15 Se enfría el poliéster con funcionalidad de hidroxilo hasta 150°C y se añaden 9,0 partes de di-t-butilhidroquinona junto con 4,9 partes de bromuro de etiltrifenilfosfonio. Posteriormente, se añaden lentamente 71,7 partes de glucidilmetacrilato al tiempo que se agita bajo oxígeno. Una hora después de concluir la adición, se obtiene un poliéster insaturado de (met)acrilolo con las siguientes características.

AN = 1 mg de KOH/g

20 OHN = 39 mg de KOH/g

insaturación = 0,6 meq/g

Brfld^{200°C} = 5400 mPa·s

Tb^{inactivada} (disco, 20 °/min) = 57°C

Ejemplos 6 a 9

25 Se formulan los poliésteres de los Ejemplos 1 a 3 con Araldite GT 7004, constituyendo de este modo el aglutinante.

Se formulan los poliésteres del Ejemplo 4 con Vestagon B1530, constituyendo de este modo el aglutinante, por consiguiente la formulación (1) en forma de polvo blanco como se proporciona a continuación:

Aglutinante	690,6 partes
Kronos 2310	296,0 partes
Modaflow P6000	9,9 partes
Benzoína	3,5 partes

Ejemplo 10

30 Se formula el poliéster del Ejemplo 1 con Primid XL552, constituyendo de este modo el aglutinante, por consiguiente la formulación (2) en forma de polvo marrón como se proporciona a continuación:

Aglutinante	783,3 partes
Bayferrox 130	44,4 partes
Bayferrox 3950	138,0 partes
Negro de carbono FW2	10,9 partes
Modaflow P6000	9,9 partes
Benzoína	3,5 partes

Ejemplo 11

35 Se formula el poliéster del Ejemplo 5 por consiguiente la formulación (5) en forma de polvo se proporciona a continuación:

Poliéster Ejemplo 5	750,0 partes
Kronos 2310	250,0 partes
Irgacure 2959	12,5 partes
Irgacure 819	12,5 partes
Modaflow P6000	10,0 partes

5 Se preparan los polvos en primer lugar mezclando los diferentes componentes y posteriormente por medio de homogeneización en masa fundida usando un dispositivo de extrusión de husillo doble PRISM 16 mm L/D 15/1 a una temperatura de extrusión de 85°C. Se muele la fracción sometida a extrusión en un dispositivo de molienda de Alpine 100 UPZ (de la compañía Alpine y posteriormente se tamiza con el fin de obtener un tamaño de partículas entre 10 y 110 µm).

Se deposita el polvo preparado de este modo sobre acero laminado en frío con un espesor de 0,8 mm, por medio de deposición electrostática usando la pistola de pulverización GEMA-Volstatic PCG 1 a un voltaje de 60 kV, de tal manera que se obtenga un espesor de película del revestimiento curado de aproximadamente 80 µm.

10 Ejemplos 6 a 10

Los paneles que comprenden los revestimientos obtenidos a partir de los poliésteres del Ejemplo 1 a 4, se transfieren posteriormente a un horno ventilado con aire, donde transcurre el proceso de curado durante 15 minutos a una temperatura de 180°C para los revestimientos de los Ejemplos 6 a 10.

Ejemplo 11

15 El panel que comprende el revestimiento obtenido a partir de los poliésteres del Ejemplo 5 se somete posteriormente a una etapa de fusión en un horno de convección/infrarrojo de longitud de onda media (Triab) a una temperatura de 140°C durante un tiempo de aproximadamente 3 minutos, y posteriormente se somete a irradiación con luz ultravioleta emitida por una bombilla-UV de vapor de mercurio de presión media de 160 W/cm y/o de Galio-impurificado de 160 W/cm (Fusion UV Systems Ltd.) con un dosis-UV total de 4000 mJ/cm².

20 Los revestimientos curados de este modo obtenidos se someten a ensayos convencionales. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla siguiente en la cual:

columna 1: número del ejemplo de la formulación/revestimiento

columna 2: número del ejemplo del poliéster

columna 3: proporción poliéster/agente de endurecimiento

25 columna 4: indica el brillo a 60°, medido de acuerdo con ASTM D523

columna 5: indica la resistencia de impacto directo (DI) y la resistencia de impacto inverso (RI) de acuerdo con ASTM D2794.

Se registra la resistencia más elevada, que no produce la fisuración del revestimiento en kg-cm.

30 columna 6: indica el repujado lento de Erichsen de acuerdo con ISO 1520. Se registra la penetración más elevada que no produce la fisuración del revestimiento en mm.

columna 7: resistencia a MEK, que corresponde al número de movimientos de formación de caucho de doble vez (hacia y desde) con una almohadilla de algodón impregnada con MEK que no afecta negativamente al aspecto de la superficie de la película curada

Tabla 1

Ejemplo de Revestimiento	Ejemplo de Poliéster	Proporción poliéster/agente de endurecimiento	Brillo 60°	DI/RI	Erichsen	Resistencia MEK
Ej. 6	Ej. 1	70/30	99	200/200	10,1	> 100
Ej. 7	Ej. 2	60/40	98	200/200	9,0	> 100
Ej. 8	Ej. 3	75/25	100	200/200	9,1	> 100
Ej. 9	Ej. 4	88/12	100	200/200	9,5	> 100
Ej. 10	Ej. 1	95/5	97	200/200	9,3	> 100
Ej. 11	Ej. 5	100/0	99	180/180	9,0	> 100

35

Como parece a partir de la tabla anterior, los revestimientos en forma de polvo que comprenden los poliésteres de la presente invención muestran una flexibilidad principal (DI/RI), confirmada por medio del ensayo de plegado-T. Los revestimientos tal y como se obtienen a partir de los poliésteres del Ejemplo 1 a 5, cumplen todos con el ensayo de plegado 0-T.

- 5 También se ha sometido el revestimiento del Ejemplo 10 al dispositivo de ensayo de alteración a la intemperie acelerada Q-UV (Q-Panel Co) de acuerdo con ASMT G53-88 (práctica convencional para operar un aparato de exposición a la luz y al agua - tipo fluorescente UV/condensación - para exposición de materiales no metálicos).

Los paneles usados para el Q-UV son de aluminio cromado amarillo. Hasta ahora, se somete el panel a los efectos intermitentes de condensación (4 horas a 40°C) así como al efecto de daño de la luz solar simulado por medio de lámparas UV-B fluorescentes (313 nm, I = 0,75 W/m²/nm) (4 horas a 50°C). Trascorridas 200 horas de QUV-B, se reduce el valor de brillo 60° a 50 % de su valor inicial.

Ejemplos 12 a 13

15 Se sintetiza un poliéster-poliol como se muestra a continuación: se calienta una mezcla de dietilén glicol (DEG), isosorbide (isoS) y un catalizador de esterificación (300-500 ppm Sn que corresponde a 0,15-0,25 % en peso de Fascat 4102) a 160°C en un matraz de fondo redondo de cuatro bocas convencional equipado con un agitador magnético, una columna de destilación conectada a un condensador refrigerado por agua, una entrada de nitrógeno y un termopar unido a un termorregulador.

Al tiempo que se agitaba, se añadió lentamente el poli(tereftalato de etileno) (PET) mientras se calienta la mezcla hasta 230°C.

- 20 Cuando se añade todo el PET, se mantiene la mezcla de reacción durante 2 horas a 230°C. Posteriormente, se enfría la mezcla de reacción hasta aproximadamente 150°C, y se añaden ácido succínico (SA) y ácido isoftálico (iPA). Cuando se añade todo el ácido succínico e isoftálico, se calienta de nuevo la mezcla de reacción hasta 230°C.

Trascorridas 2 h a 230°C, se aplica gradualmente vacío hasta 50 mm de Hg y se mantiene hasta obtener las características apropiadas de resina (número de hidroxilo y número de ácido).

- 25 De acuerdo con el procedimiento anterior, se preparó el poliéster-poliol de los ejemplos 12 y 13:

Tabla 2

	Ejemplo 12	Ejemplo 13
PET	290,162	206,03
iPA	151,843	89,96
SA	198,178	324,49
DEG	190,612	341,36
IsoS	262,496	156,70
-H ₂ O	-93,446	-118,54
OHN (mg KOH/g)	89	125,7
AN (mg KOH/g)	8,8	5,7

Ejemplo 14

30 Se mezclan 886,08 partes del poliéster del Ejemplo 13, 151,90 partes de ácido acrílico, 23,1 partes de ácido metanosulfónico (70 %), 0,8 partes de hidroquinona de ter metílico y 521,0 partes de tolueno en un reactor de vidrio de pared doble equipado con un agitador magnético, un termopar unido a un termorregulador, un tubo de entrada de gas, una conexión a vacío y una columna de destilación azeotrópica y se calienta a una temperatura de aproximadamente 120°C. Se continua la esterificación hasta que no se destila más agua. Posteriormente, se enfría la mezcla hasta 60°C y se añaden otras 521,0 partes de tolueno. Posteriormente, se lava la mezcla tres veces con

35 10 % en peso de mezcla de reacción de un 16% en peso de disolución de Na₂SO₄/agua, y se seca por medio de destilación azeotrópica. Posteriormente, se destila el tolueno a un vacío de aproximadamente 30 mm de Hg y se filtra el producto de reacción. Se añade diacrilato de tri(propilenglicol) al poliéster con terminación de acrilato obtenido de este modo, en una cantidad tal que la mezcla final consista en 80 % en peso del poliéster con terminación de acrilato y 20 % en peso de diacrilato de tri(propilenglicol).

40 Ejemplo 15

Se diluyen 211,8 partes del poliéster del Ejemplo 12, a temperatura ambiente, en 141,2 partes de acetato de metoxipropilo usando un Dispermat con un disco de dispersión de 25 mm de diámetro a 1200 rpm. Posteriormente, se añaden gradualmente 297,1 partes de Kronos 2190 (pigmento TiO₂) en un período de 5 minutos a la disolución de poliéster al tiempo que se mezcla a un valor de 1250 a 1800 rpm. Cuando se completa la adición del pigmento,

45 se aumenta la velocidad de la mezcla hasta 5750 rpm durante 10 minutos hasta obtener un tamaño de aglomerado

de pigmento menor de 4 μm , medido por medio de un dispositivo de medición de molienda.

Posteriormente, se añaden 116,7 partes de una disolución que consiste en 70,0 partes del poliéster del Ejemplo 12 y 46,7 partes de acetato de metoxipropilo, 94,4 partes de Cymel 303 LF (agente de reticulación de melamina altamente metilado de Cytec), 4,2 partes de Cypat 4040 (catalizador de reticulación basado en 40 % en peso de ácido p-toluensulfónico en isopropanol, de Cytec), 130 partes de acetato de metoxipropilo y 4,4 partes de Additol XL 122 N (flujo, promotor de deslizamiento y humectación de Cytec).

Posteriormente, se aplica la formulación de pintura, obtenida de este modo, tras el tamizado sobre un tamiz de 20 μm , usando un aplicador de bloque con un medidor de 60 μm , sobre paneles de aluminio imprimados de 0,21 mm de espesor. Tras un período de pre-secado de 45 s a temperatura ambiente, se transfieren los paneles a una mesa pre-calentada donde transcurre el curado durante 30 s a 240°C (temperatura del metal). Posteriormente, se inactivan los paneles, tras reposo durante 30 s a 240°C, tras el aclarado con agua del grifo y se secan para su evaluación.

A un espesor de revestimiento de 15 μm , una dureza de película Knoop de 19,5 kg/mm^2 , una resistencia de etil metil cetona de 200 rub dobles, un aspecto brillante con un brillo de película a 20° (ASTM D523) de 76 %, un repujado lento de Erichsen (ISO 1520) de 7,2 mm y se mide un ensayo de Plegado (ASTM D4145) de 3-4.

Los rendimientos, tal y como se observa para una formulación líquida basada en disolvente basada en el poliéster del Ejemplo 12, de acuerdo con la presente invención, son comparables a las típicas formulaciones de revestimiento para bobinas basadas en disolvente comerciales actuales.

Además, se demuestra que el revestimiento obtenido a partir de la formulación del Ejemplo 15 es estable a la pasteurización (30° a 80°C), cuando se aplica sobre paneles de aluminio y apto para esterilización durante 30 minutos a 105°C y durante 30 minutos a 121°C, cuando se aplica sobre paneles de estaño, siendo ambos requisitos típicos para los revestimientos exteriores para latas de bebidas y alimentos, respectivamente.

Ejemplo 16

Se mezclan 952,4 partes de la mezcla que contiene el grupo acrilato del Ejemplo 14 y 47,6 partes de una mezcla de fotoiniciador de 50 % en peso de benzofenona y 50 % en peso de 1 hidroxil ciclohexil fenil cetona (Irgacure 184). Se agita mecánicamente la mezcla durante 15 minutos con el fin de obtener una formulación de revestimiento transparente y homogénea.

Posteriormente se aplica la formulación apta para curado por radiación del Ejemplo 16 sobre papel LENETA (Forma WA - pliegos blancos planos) usando un dispositivo de revestimiento de barras de 20 μm y se cura a una velocidad de 30 mm/min usando un fuente UV que consistía en una lámpara de vapor de mercurio de presión media con una potencia de 80 W/cm, cuya radiación se concentra con ayuda de un reflector semi-elíptico y con una dosis total de 265 mJ/cm^2 .

Se demuestra que el revestimiento transparente, obtenido de esta forma, tiene una resistencia principal frente a amoníaco de 10 % en disolución acuosa, frente a etanol de 50 % en disolución acuosa y frente a isopropanol. Además, una película libre de espesor de aproximadamente 100 μm , obtenida tras curado a una velocidad de 20 m/min usando 5 fuentes UV sucesivas, que consiste cada una en una lámpara de vapor de mercurio de presión media con una potencia de 80 W/cm, cuya radiación se concentra con ayuda de un reflector semi-elíptico, y con una dosis total de 2400 mJ/cm^2 , se caracteriza por un módulo de Young de 23,5 MPa y demuestra un estiramiento, hasta rotura, de 43,5 %, lo que indica una elevada flexibilidad del revestimiento.

Ejemplo 17

Se calientan 181,90 partes de 1,3-propanodiol, 181,9 partes de isosorbide y 1,50 partes de Fascat 4102 (trioctoato de n-butil estaño) a 160°C en un matraz de fondo redondo convencional de cuatro bocas equipado con agitador magnético, una columna de destilación conectada a un condensador refrigerado por agua, una entrada de nitrógeno y un termopar unido a un termorregulador.

Al tiempo que se agitaba, se añaden lentamente 281,55 partes de poli(tereftalato de etileno) (PET) mientras se calienta la mezcla a 230°C.

Cuando se añade todo el PET, se mantiene la mezcla de reacción durante 2 h a 230°C. Posteriormente, se enfría la mezcla de reacción hasta aproximadamente 150°C, y se añaden 218,05 partes de ácido succínico y 83,61 partes de ácido isoftálico. Cuando se añade todo el ácido succínico y el ácido isoftálico, se calienta de nuevo la mezcla de reacción hasta 230°C.

Tras 2 horas a 230°C, se aplica gradualmente vacío hasta 50 mm de Hg y se mantiene hasta que se obtiene un número de ácido de 3 mg de KOH/g y un número de hidroxilo de 165 mg de KOH/g.

Posteriormente, se usa este poliéster-poliol en la preparación de una dispersión de poliuretano apta para curado por radiación.

Ejemplo 18

5 Se introducen 190,0 partes del poliéster del Ejemplo 17, 53,2 partes de ácido dimetilol propiónico, 24,5 partes de ciclohexano dimetanol, 332,2 partes de diisocianato de tetrametilxilileno, 2,3 partes de Irganox 245, 4,6 partes de Tinuvin 328, 4,6 partes de Tinuvin 622 y 0,6 partes de disolución de laurato de dibutilestaño en acetona (al 10 %) como catalizador de reacción. Se calienta la mezcla de reacción hasta 90°C con agitación, y se mantiene el proceso de condensación hasta que el contenido de isocianato alcanza 1,67 meq/g. Se enfría el prepolímero de poliuretano hasta 70°C y se añaden al recipiente 0,18 partes de 4-metoxifenol disuelto en 314,9 partes de triacrilato de pentaeritritol (PETIA). Se mantiene la mezcla de reacción a 70°C, y se mantiene el proceso de terminación hasta que el contenido de isocianato alcanza 0,42 meq/g. Posteriormente, se añaden 40,6 partes de trietilamina como agente de neutralización en el prepolímero caliente hasta lograr la homogeneidad. Se introducen 1722 partes de agua a temperatura ambiente en el reactor bajo mezcla intensa y más allá del punto de inversión de fase.

10 Se obtiene una dispersión polimérica estable tras aproximadamente 5 minutos de mezcla intensa, pero se mantiene la agitación durante un período de 1 hora. Se filtra el producto sobre un tamiz de 100 µm. Tiene un contenido seco de 32,9 %, un pH de 7,8, un tamaño de partícula de 54 nm y un contenido de arena < 100 mg/l. No contiene disolvente.

15 Se formulan las dispersiones con 1,5 % de Irgacure 500 (un fotoiniciador comercializado por Ciba). Se aplica sobre PVC blanco, y se curan con luz-UV, cuya radiación de 80 W/cm se concentra con ayuda de un reflecto semi-elíptico, a 5 m/min y con una dosis total de 1100 mJ/cm².

20 El revestimiento obtenido de este modo demuestra una buena flexibilidad y resistencia a manchas así como también una resistencia principal frente a una disolución de etanol de 50 % y frente a isopropanol.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un poliéster con funcionalidad de hidroxilo o carboxilo que comprende restos de
- (a) ácido tereftálico y/o ácido isoftálico,
 - (b) etilen glicol,
 - 5 (c) un dianhidrohexitol, y de
 - (d) uno o más ácidos dicarboxílicos de cadena lineal
- en el que el poliéster tiene un peso molecular medio expresado en número, medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel, de 400 a 15000 dalton, preferentemente de 550 a 15000 dalton.
2. El poliéster de la reivindicación 1 que comprende, basado en el peso total del poliéster:
- 10 (a) de 10 % a 80 % en peso de restos de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico,
 - (b) de 5 % a 35 % en peso de restos de etilen glicol,
 - (c) de 5 % a 40 % en peso de restos de dianhidrohexitol,
 - (d) de 5 % a 40 % en peso de restos de ácidos dicarboxílicos de cadena lineal, y
 - (e) de 0 % a 40 % en peso de restos de uno o más de otros polioles (e1) y/o uno o más de otros poliácidos (e2).
- 15 3. El poliéster de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dianhidrohexitol es isosorbide.
4. Un poliéster con funcionalidad de (met)acrililo preparado a partir de un poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Una composición de revestimiento que comprende al menos un poliéster de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 20 6. Un artículo revestido, de manera parcial o completa, con una composición de revestimiento de la reivindicación 5.
7. Un proceso para producir un poliéster que comprende una etapa de
- (1) glucolisis de un poli(tereftalato de etileno) y/o un poli(isoftalato de etileno) con un dianhidrohexitol, seguido de
 - (2) cuando sea necesario, una o más etapas adicionales,
- 25 en el que se produce un poliéster que tiene funcionalidad de hidroxilo o carboxilo, y tiene un peso molecular medio expresado en número, medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel, de 400 a 15000 dalton, más preferentemente de 550 a 15000 dalton.
8. El proceso de la reivindicación 7, en el que la etapa (2) comprende una etapa de expansión de cadena y/o carboxilación de un poliéster con funcionalidad de hidroxilo obtenido con carácter previo
9. El proceso de la reivindicación 8, en el que para dicha expansión de cadena y/o dicha carboxilación, se usan uno
- 30 o más ácidos dicarboxílicos de cadena lineal.
10. El proceso de las reivindicaciones 7 a 9, en el que se proporciona el poli(tereftalato de etileno) y/o un poli(isoftalato de etileno) usado en la etapa (1) bajo la forma de un material que comprende dicho poli(tereftalato de etileno) y/o dicho poli(isoftalato de etileno).
11. El proceso de la reivindicación 10, en el que dicho material es un material reciclado.
- 35 12. El proceso de la reivindicación 11, en el que dicho material reciclado es poli(tereftalato de etileno) reciclado.
13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en el que dicho dianhidrohexitol es isosorbide obtenido a partir de una corriente de alimentación de base biológica.
14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, que además comprende una etapa de convertir un poliéster con funcionalidad de hidroxilo o un poliéster con funcionalidad de carboxilo obtenido de este modo en un
- 40 poliéster con funcionalidad de (met)acrililo.
15. El proceso de la reivindicación 14 en el que se obtiene un poliéster con terminación de grupo (met)acrililo a partir de la reacción de un diisocianato con un (met)acrilato de hidroxialquilo con grupos hidroxilo terminales de un poliéster con funcionalidad de hidroxilo, o a partir de la reacción de un ácido (met)acrílico con los grupos hidroxilo

terminales de un poliéster con funcionalidad de hidroxilo.

16. El proceso de la reivindicación 14 en el que se obtiene un poliéster con terminación de grupo (met)acrililo a partir de la reacción de (met)acrilato de glucidilo y grupos carboxilo terminales de un poliéster con funcionalidad de carboxilo.