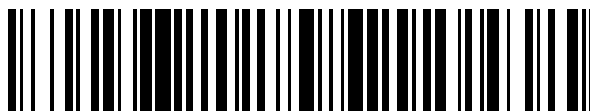


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 511 866**

51 Int. Cl.:

C08G 63/16 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

C09D 167/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2009 E 09718417 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2250208**

54 Título: **Resina de poliéster termoestable modificada con poliéster semi-cristalino para revestimientos en polvo**

30 Prioridad:

06.03.2008 EP 08075170

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

23.10.2014

73 Titular/es:

**MOMENTIVE SPECIALTY CHEMICALS
RESEARCH BELGIUM (100.0%)**

**Avenue Jean Monnet 1
1348 Ottignies Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**BEJKO, IMIR;
CAPRA, ANDREA y
BECCARIA, DAMIANO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 511 866 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

Resina de poliéster termoestable modificada con poliéster semi-cristalino para revestimientos en polvo

- 5 Un poliéster semi-cristalino líquido que soporta grupos carboxilo es injertado en una resina de poliéster amorfo carboxilo-funcional para producir un aglutinante para proporcionar revestimientos en polvo con excelentes apariencia superficial, muy buena fluidez y resistencia mejorada a la exposición a la intemperie.
- 10 El documento WO 97 20985 se refiere a composiciones en polvo termoestables que comprenden como aglutinante una mezcla de un poliéster amorfo que contienen grupos carboxilo, de un poliéster semi-cristalino que contiene grupos carboxilo y de un agente de reticulación que tiene grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos carboxilo de estos poliésteres, y en particular a composiciones en polvo termoestables que, mediante curado, dan lugar a revestimientos que tienen muy buena resistencia a la intemperie y tienen buenas propiedades mecánicas.
- 15 El documento GB 2244060 se refiere a una composición de revestimiento en polvo termoestable que comprende un aglutinante, una mezcla de un componente de poliéster ácido carboxílico-funcional y un agente de curado que tiene grupos reactivos con grupos de ácidos carboxílicos, caracterizado por que el componente de ácido carboxílico-funcional comprende un poliéster semi-cristalino.
- 20 Las formulaciones descritas en el documento US 5.614.323 son composiciones de revestimientos en polvo termoestables que comprenden una mezcla de poliésteres semi-cristalinos y amorfos y ciertos aductos del dímero 1,3-diacetidina-2,4-diona de isoforona-diisocianato que son fácilmente curables a temperaturas y tiempos comúnmente empleados para curar (reticular) revestimientos en polvo.
- 25 La industria ha tratado de resolver varios problemas de la industria de revestimientos en polvo mediante la preparación de mezclas de resinas de poliéster semi-cristalino y resinas de poliéster amorfo. Las formulaciones hasta ahora tienen todavía el problema de la pobre estabilidad durante el almacenamiento del polvo formulado en un ambiente cálido y húmedo debido a la presencia de la resina de poliéster semi-cristalino. Por lo tanto, es todavía un reto para la industria resolver los problemas anteriores.
- 30 La técnica anterior ha tratado de mejorar la fluidez de la película curada mediante el uso de una resina de poliéster semi-cristalino basada en la siguiente teoría. El fundido del revestimiento en polvo y su reticulación se producen al mismo tiempo en el horno. La reducción de la viscosidad durante el fundido en caliente de los poliésteres amorfos no es tan abrupta como para permitir una excelente fluidez antes del comienzo de la reticulación. Los poliésteres semi-cristalinos tienen un punto de fusión abrupto pero no son adecuados como único aglutinante de revestimientos en polvo. La presente invención permite producir revestimientos en polvo con excelente apariencia superficial y muy buena fluidez mediante un aglutinante de dos componentes (la nueva resina de poliéster y un agente de reticulación) simplificando el existente basado en tres componentes (poliéster amorfo, poliéster semi-cristalino y agente de reticulación).
- 35 El alcance de esta tecnología es producir un aglutinante que conserve las ventajas de ambos polímeros y que sea adecuado para usarse del mismo modo que los poliésteres amorfos convencionales. El propio poliéster amorfo no es la parte relevante de la invención pero el procedimiento de injerto sí lo es, junto con el poliéster semi-cristalino líquido.
- 40 La técnica anterior se refiere a poliésteres semi-cristalinos sólidos unidos mecánicamente con poliésteres amorfos sólidos (y un agente de reticulación adecuado) como una primera etapa de una composición de revestimiento en polvo. La solicitud del documento WO 97 20985 se refiere también a la posibilidad de "mezclar en fase fundida" el poliéster semi-cristalino sólido con el poliéster amorfo sólido pero sin ninguna reacción entre ellos.
- 45 Los inventores descubrieron sorprendentemente que la reacción del polímero semi-cristalino con el poliéster amorfo proporciona una mejora de la resistencia a la exposición a la intemperie comparado con el poliéster no modificado y de la fluidez de la película curada. Manteniendo, sin embargo, la estabilidad durante el almacenamiento del polvo está al nivel del sistema basado en el amorfo. Esta tecnología es potencialmente aplicable a un amplio intervalo de resinas de poliéster existentes mediante una modificación del procedimiento (etapa de injerto). La invención describe el uso de poliéster semi-cristalino termoestable líquido y el injerto posterior (reacción química) de dicho poliéster semi-cristalino líquido a poliéster amorfo.
- 50 Se prepara un poliéster amorfo que contiene grupos hidroxilo según la invención, a partir de un constituyente ácido que comprende de 20 a 100% en moles de ácido tereftálico o ácido isoftálico, de 0 a 45% en moles de al menos un ácido o anhídrido dicarboxílico distinto al ácido tereftálico o isoftálico y de 0 a 25% en moles de ácido o anhídrido policarboxílico que contiene al menos tres grupos carboxilo y de un constituyente de alcohol que comprende de 60 a 100% en moles de neopentilglicol, de 0 a 40% en moles de al menos un compuesto dihidroxilado distinto al neopentilglicol y de 0 a 20% en moles de un compuesto polihidroxilado que contiene al menos 3 grupos hidroxilo y de 0,1 a 10% en moles de compuesto alifático, cicloalifático, teniendo dicho poliéster amorfo una temperatura de
- 55
- 60
- 65

transición vítrea (Tg) de al menos 60°C, y un índice de hidroxilo de 25 a 100 mg de KOH/g, preferiblemente de 40 a 55 mg de KOH/g.

Se pueden usar también material primas procedentes de fuentes renovables como fuente de materias primas, como derivados de sorbitol, ácidos grasos dímeros, glicerol (derivado de la producción de biodiesel), derivados de ácido láctico, derivados de fructosa, derivados de manitol, derivados de furfural, derivados de pirazol, y compuestos similares. Estos monómeros para producir las composiciones de resina reivindicadas se podrían usar solos o en combinación con monómeros basados en compuestos petroquímicos.

El poliéster hidroxil-acabado se forma mediante la reacción de esterificación o condensación de:

(1) un ácido dicarboxílico seleccionado del grupo que consiste en ácido isoftálico (IPA), ácido tereftálico (TPA), ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico (CHDA), ácido 1,4-ciclohexano-dimetilcarboxílico y sus mezclas, siendo al menos aproximadamente el 30 por ciento en moles del ácido aromático ácido tereftálico; y

(2) un diol seleccionado del grupo que consiste en neopentil-glicol, ciclohexano-dimetanol, 1,6-hexano-diol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,4-butano-diol, pentano-diol, hexileno-glicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, 2-butil-2-etil-diol, 1,3-propano-diol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentano-diol, bisfenol A hidrogenado, 1,3-pentano-diol, 3-hidroxi-2,2-dimetil-propil-3-hidroxi-2,2-dimetil-propanoato, metil-propano-diol, 2-metilo, 2-etilo, 1,3-propano-diol, vinil-ciclohexano-diol y sus mezclas.

En un aspecto alternativo de la invención, el neopentil-glicol se puede reemplazar por un diol seleccionado del grupo que consiste en 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol (BEPD), 1,4-butano-diol, 3-hidroxi-2,2-dimetil-propil-3-hidroxi-2,2-dimetil-propionato, unoxol-6-diol, metil-propano-diol, 2-metil-1,3-propano-diol (MPD), hidroxilpivalil-hidroxipivalato (HPHP), Bisfenol A hidrogenado y sus mezclas, además de polioles, tales como trimetilolpropano (TMP), trimetiloletano (TME), pentaeritritol (PE), ditrimetilolpropano (DI-TMP). Opcionalmente, la mezcla de partida para la reacción de esterificación o condensación puede incluir además:

(a) de 0,01 a 5 por ciento en moles de un poliácido seleccionado del grupo que consiste en anhídrido trimelítico (TMA), ácido cítrico, y sus mezclas; y

(b) de 0,01 a 4 por ciento en moles de un poliol seleccionado de trimetilol-propano, trimetiloletano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, y sus mezclas.

Se apreciará que la incorporación del poliácido o el poliol se puede realizar durante la primera etapa o en la segunda etapa de la preparación de la resina de la presente invención.

Ejemplo 1

Síntesis de dos etapas de poliéster semi-cristalino que contiene grupos carboxilo primarios

Primera etapa: se colocan 52,49 partes de neopentilglicol al 90% en un matraz bajo nitrógeno y con agitación con 61,78 partes de ácido adípico, 0,046 partes de MBTO como catalizador y 0,07 partes de trifenilfosfito como antioxidante y se calienta hasta 200°C. La reacción se continúa a presión atmosférica hasta que se obtiene de este modo un prepolímero que contiene grupos hidroxilo que tiene las siguientes características: índice de acidez 18,5 mg de KOH/g, índice de hidroxilo 49,5 mg de KOH/g, viscosidad ICI a 150°C 84 mPa·s.

Segunda etapa: se añaden 6,79 partes de ácido adípico a 200°C al prepolímero obtenido en la primera etapa. La reacción se continúa a 205°C hasta un índice de acidez de 44 mg de KOH/g, y una viscosidad ICI a 150°C de 132 mPa·s. Luego se añaden 0,024 partes de trifenilfosfito y el contenido del matraz se coloca en vacío (presión residual 50 mm de Hg) hasta que el poliéster obtenido tiene las siguientes características: índice de acidez 32,9 mg de KOH/g, viscosidad ICI a 150°C 258 mPa·s, índice de OH 9 mg de KOH/g, Tg (DSC; 10°C/min) < -40°C, Mn 2696.

Ejemplo 2

Síntesis de tres etapas de poliéster amorfo carboxilo-funcional que contiene le poliéster semi-cristalino (22PO318):

Primera etapa: se colocan 45,14 partes de neopentilglicol al 90% en un matraz bajo nitrógeno y con agitación con 51,71 partes de ácido tereftálico, 6,22 partes de ácido isoftálico, 0,07 partes de MBTO como catalizador y se calienta hasta 235°C. La reacción se continúa a presión atmosférica hasta que se obtiene de este modo un prepolímero que contiene grupos hidroxilo que tiene las siguientes características: índice de acidez 11,9 mg de KOH/g, índice de hidroxilo 61 mg de KOH/g, viscosidad ICI a 200°C 680 mPa·s.

Segunda etapa: se añaden 6,69 partes de ácido isoftálico, 3,15 partes de ácido adípico y 0,09 partes de trifenilfosfito a 220°C al prepolímero obtenido en la primera etapa. La reacción se continúa a 230°C hasta un índice de acidez de 45,4 mg de KOH/g, viscosidad ICI a 200°C 1140 mPa·s.

Tercera etapa, etapa de injerto: se añaden 5 partes de poliéster semi-cristalino (ejemplo 1) al prepolímero obtenido en la segunda etapa. La reacción se continúa a 215°C hasta un índice de acidez de 39,6 mg de KOH/g, una

viscosidad ICI a 200°C de 1140 mPa·s, luego se coloca el contenido del matraz en vacío (presión residual 50 mm de Hg) hasta que el poliéster obtenido tiene las siguientes características: índice de acidez 34,2 mg de KOH/g, viscosidad ICI a 200°C 2160 mPa·s, índice de OH 9 mg de KOH/g, Tg (DSC; 10°C/min) 49°C, Mn 2390. El poliéster obtenido se deja enfriar a 190°C y se le añaden 0,03 partes de trifenilfosfito, 0,1 partes de MTBHQ y 0,24 partes de tris-2-etilexilamina. Después de agitar la mezcla durante 20 minutos el poliéster se retira del matraz.

Ejemplo comparativo 1

Síntesis en dos etapas de poliéster amorfo carboxilo-funcional (2 PO 318):

Primera etapa se colocan 47,56 partes de neopentilglicol al 90% en un matraz bajo nitrógeno y con agitación con 54,48 partes de ácido tereftálico, 6,54 partes de ácido isoftálico, 0,07 partes de MBTO como catalizador y se calientan hasta 235°C. La reacción se continúa a presión atmosférica hasta que se obtiene de este modo un prepolímero que contiene grupos hidroxilo que tiene las siguientes características: índice de acidez 11,1 mg de KOH/g, índice de hidroxilo 61 mg de KOH/g, viscosidad ICI a 200°C 605 mPa·s. Segunda etapa se añaden a 220°C al prepolímero obtenido en la primera etapa 7,06 partes de ácido isoftálico, 3,32 partes de ácido adípico y 0,09 partes de trifenilfosfito. La reacción se continúa a 230°C hasta un índice de acidez de 46,5 mg de KOH/g, una viscosidad ICI a 200°C de 1240 mPa·s luego se coloca el contenido del matraz en vacío (presión residual 50 mm de Hg) hasta que el poliéster obtenido tiene las siguientes características: índice de acidez 35,8 mg de KOH/g, viscosidad ICI a 200°C 3120 mPa·s, índice de OH 8 mg de KOH/g, Tg (DSC; 10°C/min) 58,3°C, Mn 2580. El poliéster obtenido se deja enfriar a 190°C y se le añaden 0,03 partes de trifenilfosfito, 0,1 partes de MTBHQ y 0,24 partes de tris-2-etilexilamina. Después de agitar la mezcla durante 20 minutos el poliéster se retira del matraz.

Ejemplo comparativo 2

Mezcla fundida de poliéster amorfo carboxilo-funcional con poliéster semi-cristalino (17 PO 318):

Se colocan en un matraz 95 partes del poliéster amorfo carboxilo-funcional preparado como se describe en el ejemplo comparativo 1 (2 PO 318), y se calientan a 190 °C bajo nitrógeno y con agitación hasta que se funden completamente. Se midieron un índice de acidez de 35,6 mg de KOH/g, una viscosidad ICI a 200°C de 3100 mPa·s, luego se añadieron 5 partes de poliéster semi-cristalino carboxilo-funcional a 190°C. Después de agitar la mezcla durante 20 minutos el poliéster se retiró del matraz. El poliéster obtenido tiene las siguientes características: índice de acidez 35 mg de KOH/g, viscosidad ICI a 200°C 2400 mPa·s, índice de OH 8 mg de KOH/g, Tg (DSC; 10°C/min) 49,7°C, Mn 2390.

Ejemplo 3

Preparación de composiciones de revestimientos en polvo termoestables

Se prepararon revestimientos en polvo de los poliésteres descritos anteriormente (17 PO 318 y 22 PO 318) y un poliéster estándar como referencia (2 PO 318) según la siguiente formulación que tiene una relación aglutinante:agente de reticulación de 95:5. Los poliésteres se evaluaron mediante el siguiente método: se mezclaron en seco 308,7 partes de la resina de poliéster granulada (aglutinante) con 16,3 partes de Primid XL 552 (agente de reticulación), 5 partes de Resiflow PV 88 (agente de fluidez), 2 partes de benzoína (agente de desgasificación) y 168 partes de dióxido de titanio (Kronos 2160) y posteriormente se introdujeron en un extrusor (APV mod MP 19). El extrudato se enfrió, se molió y se tamizó. Se recogió la fracción tamizada más pequeña que 105 micrómetros y se usó como el revestimiento en polvo.

Tabla con las formulaciones de revestimientos es polvo

Formulaciones			
	1	2	3
Materia prima	Peso en gramos		
2 PO318 (referencia)	308,7	-	-
17 PO 318 (mezcla)	-	308,7	-
22 PO 318 (invención)			308,7
XL 552 Primid	16,3	16,3	16,3
Worlee Resiflow PV 88	5	5	5
Benzoína	2	2	2
TiO ₂ Kronos 2166	168	168	168
Total	500	500	500
Pigmento/aglutinante	95/5	95/5	95/5
Poliéster/agente de reticulación	65/35	65/35	65/35

El revestimiento en polvo se pulverizó electrostáticamente sobre paneles de acero y paneles de aluminio cromados. Las propiedades físicas del revestimiento en polvo formulado se determinan después de un curado de 10 minutos a 180 °C para un espesor de capa de 60 a 80 micrómetros.

5 Tabla con propiedades de revestimiento en polvo

Propiedades			
	1	2	3 (invención)
Fluidez PCI	6+	6	6-7
Brillo 60°/20°	95/85	93/74	95/82
Resistencia MEK (0 peor, 5 máxima)	5	5	5
Inclinación 180°	pasa	pasa	pasa
Impacto directo/inverso	160/160	160/160	160/160
Rojo brillante QUV-B 50 (en horas)	350	380	380

10 Es evidente que la fluidez PCI de 17 PO 318 empeora a 6 desde 6+ de la referencia, el brillo a 60°/20° disminuye a 93/74 desde 95/83 de la referencia mientras que el ensayo de QUV-B demuestra que la reducción del brillo al 50% ocurre después de 380 horas en comparación con 350 horas de la referencia.

15 La mezcla física (17 PO 318) permite mejorar la resistencia a la intemperie del poliéster amorfo pero no es capaz de mejorar la fluidez y además reduce el brillo del revestimiento en polvo. El injerto (22 PO 318) por el contrario, que une los dos polímeros, los hace "compatibles" lo que da lugar a una resina de poliéster adecuada para producir revestimientos en polvo con una fluidez notablemente mejor al mismo brillo intenso del poliéster amorfo sin modificar. El injerto no afecta a la resistencia a la intemperie mejorada dada por el poliéster semi-cristalino.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una resina de poliéster amorfo injertada con una resina de poliéster semi-cristalino curable mediante un agente de reticulación que tiene grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos de ácido carboxílico del poliéster resultante, en la que el compuesto semi-cristalino está basado en un poliol alifático y un poliácido alifático caracterizado por un índice de acidez de 35 a 55 mg de KOH/g.
- 10 2.- El poliéster de la reivindicación 1, caracterizado por que la resina de poliéster injertada tiene un índice de acidez de 30 a 45 mg de KOH/g.
- 3.- Composiciones que comprenden el poliéster injertado según la reivindicación 1, donde el agente de reticulación es un compuesto de poliepoxi.
- 15 4.- Composiciones que comprenden el poliéster injertado según la reivindicación 3, donde la composición de poliepoxi es triglicidilisocianurato.
- 5.- Composiciones que comprenden el poliéster injertado según la reivindicación 1, donde el agente de reticulación es una β -hidroxialquilamida.
- 20 6.- Composiciones que comprenden el poliéster injertado según la reivindicación 3, donde el agente de reticulación es un copolímero acrílico que contiene grupos glicidilo.
- 7.- Una formulación de revestimiento en polvo que comprende una composición según las reivindicaciones 3 a 6.