

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 369**

51 Int. Cl.:

C08G 63/48 (2006.01)

C08G 63/20 (2006.01)

C09D 167/08 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2007 E 07764913 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2035478**

54 Título: **Composición de revestimiento en polvo que contiene poliéster ramificado**

30 Prioridad:

30.06.2006 EP 06013596

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

18.12.2015

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

HET OVERLOON 1

6411 TE HEERLEN, NL

72 Inventor/es:

URMANOVA, ANTONIA;

VAN DEN BERG JETHS, ROBERT;

BUIJSEN, PAULUS, FRANCISCUS, ANNA;

CUIJPERS, JOHANNES, WILHELMUS, JACOBUS,

LEONARDUS y

BEETSMA, JOCHUM

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 554 369 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento en polvo que contiene poliéster ramificado.

5 La invención se refiere a una composición aglutinante que comprende un poliéster con funcionalidad ácido, ramificado. La invención se refiere además a un poliéster ramificado, a una composición de revestimiento en polvo que comprende la composición aglutinante, a sustratos revestidos con la composición de revestimiento en polvo y al revestimiento curado.

10 Se conocen revestimientos en polvo basados en poliésteres y compuestos que contienen epoxi, como, por ejemplo, isocianurato de triglicidilo (TGIC) y resina epoxídica de bisfenol A. Sin embargo, el TGIC es mutagénico y se sospecha que la resina epoxídica de bisfenol A es carcinógena. Por lo tanto, los productores y consumidores de pinturas están buscando alternativas para reemplazar estos tipos de componentes en los revestimientos en polvo.

Una alternativa son los sistemas poliéster/resina epoxídica de bisfenol A, también denominados sistemas híbridos. Estos tienen buena resistencia química pero pueden ser caros y siguen conteniendo resina epoxídica de bisfenol A.

15 Otra alternativa, usada principalmente para aplicaciones al aire libre, son los sistemas de β-hidroxiálquilamida (similares a Primid®). Los sistemas de β-hidroxiálquilamida tienen buena resistencia a la intemperie pero sufren, en comparación con revestimientos en polvo de TGIC, con respecto a propiedades tales como la resistencia química, el límite de desgasificación, la pulverización de sal, el blanqueo, la humedad y la resistencia a agua hirviendo. Además, no permiten un control tan bueno sobre la velocidad de curado mediante una temperatura de curado dada (propiedades de fluidez de pellas y de antigoteo).

20 En general, según la invención, se proporciona un aglutinante adecuado para el uso en composiciones de revestimiento en polvo según se divulga en la presente memoria y según se describe mediante las reivindicaciones, que tiene propiedades de fluidez, aspecto, resistencia química y mecánicas aceptables.

El aglutinante según la presente invención comprende un reticulador y un poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado, en el que el poliéster se basa en:

- 25
- a. Al menos un componente multifuncional que tiene funcionalidad carboxilo, funcionalidad hidroxilo o funcionalidad carboxilo e hidroxilo;
 - b. Al menos un componente difuncional que es reactivo con un grupo funcional en el componente multifuncional; y
 - c. Al menos un componente monofuncional

30 con un reticulador separado. Por reticulador separado se quiere decir que el reticulador es químicamente distinto de la resina. Está dentro del alcance de la invención usar más de una resina y/o más de un reticulador en el aglutinante. Preferiblemente, al menos un reticulador es reactivo con poliésteres con funcionalidad ácido. Por componente multifuncional se entiende un componente que tiene una funcionalidad de tres o más.

35 Un poliéster se prepara generalmente mediante la reacción entre un ácido o un derivado de ácido y un alcohol. Esta reacción se denomina esterificación. Para obtener una cadena de poliéster es necesario usar compuestos de partida al menos difuncionales. La combinación de un ácido difuncional con un alcohol difuncional conducirá a la formación de un poliéster lineal. Generalmente, cuando al menos uno de los componentes es multifuncional, se obtendrá un poliéster ramificado.

40 Para el poliéster según la invención, es necesario usar al menos un componente multifuncional, al menos un componente difuncional y al menos un componente monofuncional. En ciertas realizaciones, se elige el ácido como el componente multifuncional mientras que en otras realizaciones se elige el alcohol como el componente multifuncional. El experto en la técnica entenderá que también es posible usar combinaciones de ácidos y alcoholes. Según se usa en la presente memoria, combinación puede significar sustancias que tienen diferentes naturalezas químicas o diferentes funcionalidades. Así, es posible usar, por ejemplo, una combinación de dos o más ácidos o alcoholes diferentes con la misma funcionalidad. Sin embargo, también es posible combinar al menos un ácido o alcohol difuncional con al menos un ácido o alcohol multifuncional.

45

La elección de los componentes de partida puede determinar las propiedades del poliéster obtenido. Ejemplos de propiedades influidas por la elección de los componentes de partida incluyen propiedades mecánicas (tales como resistencia a los impactos), flexibilidad, durabilidad al aire libre, resistencia química, resistencia al agua hirviendo, resistencia a la pulverización de sal, temperatura de transición vítrea y estabilidad del polvo. Otro parámetro

importante en la reacción de esterificación es la relación entre el ácido o derivado de ácido y el alcohol. Esta relación determina, entre otras cosas, el carácter del poliéster en cuanto a tener funcionalidad ácido o funcionalidad hidroxilo, el índice de acidez, el peso molecular y la funcionalidad del poliéster.

- 5 Según se usa en la presente memoria, cuando se menciona un "ácido" como componente en la reacción de esterificación, se entenderá que también se pueden usar derivados de ácido. Por derivados de ácido se entiende los componentes que reaccionan en la reacción de esterificación de un modo comparable a como lo haría el ácido. Ejemplos de derivados de ácido adecuados incluyen anhídrido de ácido, cloruro de ácido o ésteres alquílicos inferiores de los ácidos. Por éster alquílico inferior se entiende un éster alquílico lineal o ramificado de C₁-C₆. Se prefiere usar el ácido o el anhídrido de ácido.
- 10 En la preparación del poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado, según la invención, al menos 50% en moles de los grupos derivados de ácido se originan a partir de un ácido aromático. El resto de los grupos derivados de ácido se pueden originar a partir de, por ejemplo, un ácido alifático lineal o ramificado o un ácido cicloalifático. Se prefiere que al menos 75% en moles, más preferiblemente 85% y lo más preferiblemente 95% de los grupos derivados de ácido se originen a partir de un ácido aromático.
- 15 Ejemplos de ácidos aromáticos difuncionales adecuados para el uso en la presente memoria incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido tereftálico, ácido 3,6-dicloroftálico, ácido tetracloroftálico y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, ácido isoftálico, ácido tereftálico, sus anhídridos, y combinaciones de los mismos.
- 20 El componente multifuncional usado para preparar el poliéster según la invención tiene funcionalidad carboxilo, funcionalidad hidroxilo o funcionalidad carboxilo e hidroxilo. Se prefiere tener un tipo de grupos funcionales en el componente multifuncional, así, tener solo grupos con funcionalidad carboxilo o con funcionalidad hidroxilo. Ejemplos de ácidos aromáticos multifuncionales adecuados incluyen ácido trimelítico, ácido piromelítico, sus anhídridos, y combinaciones de los mismos.
- 25 Ejemplos de ácidos adecuados para uso junto con el ácido aromático incluyen ácido ciclohexanodicarboxílico (CHDA), ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido hexaclorotetrahidroftálico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido hidroxisteárico, ácido adípico, ácido succínico y ácido maleico, sus anhídridos, y combinaciones de los mismos. Se prefieren CHDA, ácido hidroxisteárico, ácido adípico, ácido succínico, ácido maleico, sus anhídridos, y combinaciones de los mismos.
- 30 Los alcoholes que se usan en la síntesis del poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado, según la invención, son al menos difuncionales. Los alcoholes que se van a usar en el poliéster según la invención pueden tener un carácter variable, así, por ejemplo, se pueden usar alcoholes alifáticos, pero también alcoholes aromáticos o cicloalifáticos o combinaciones de los mismos. Se pueden usar alcoholes tanto lineales como ramificados. Ejemplos de alcoholes difuncionales adecuados incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (= neopentilglicol), 2,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-[bis-(4-hidroxiclohexil)]-propano, 1,4-dimetilolciclohexano, dietilenglicol y dipropilenglicol y combinaciones de los mismos. Ejemplos de alcoholes multifuncionales incluyen glicerol, hexanotriol, pentaeritritol, sorbitol, trimetiloletano (TME), ditrimetilopropano, trimetilopropano (TMP) y combinaciones de los mismos. Se prefieren glicerol, TME, TMP y combinaciones de los mismos.
- 35 El componente monofuncional en el presente poliéster puede ser tanto un ácido como un derivado de ácido según se define anteriormente o un alcohol. Preferiblemente, es un ácido o derivado de ácido. Preferiblemente, el componente monofuncional se selecciona de ácido benzoico, ácidos benzoicos sustituidos, ácido cinámico, un ácido aromático sustituido alifáticamente insaturado, ácidos grasos, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de ácidos aromáticos monofuncionales adecuados incluyen ácido benzoico, ácido terc-butilbenzoico, ácido naftalenocarboxílico y combinaciones de los mismos. Ejemplos de ácidos alifáticos monofuncionales incluyen todos los ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales y/o ramificados con 1-36 átomos de carbono, por ejemplo ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido 2-etilhexanocarboxílico, ácido versático, ácido láurico y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el ácido alifático monofuncional está saturado.
- 40 Ejemplos de alcoholes monofuncionales incluyen octanol, butanol, 2-etilhexanol, alcohol isodecílico, ciclohexanol, pentanol, hexanol, alcohol bencílico y combinaciones de los mismos.
- 45 Ejemplos de alcoholes monofuncionales incluyen octanol, butanol, 2-etilhexanol, alcohol isodecílico, ciclohexanol, pentanol, hexanol, alcohol bencílico y combinaciones de los mismos.
- 50 Preferiblemente, el componente monofuncional es reactivo con un grupo funcional del componente multifuncional.

El poliéster obtenido haciendo reaccionar los componentes requeridos en las cantidades requeridas es un poliéster con funcionalidad ácido. Por poliéster con funcionalidad ácido se entiende ahora y posteriormente en la presente memoria un poliéster que tiene un índice de acidez sustancialmente mayor que el índice de hidroxilo. Preferiblemente, el índice de acidez es al menos el doble que el índice de hidroxilo. Preferiblemente, el índice de

hidroxilo es menor de 25% del índice de acidez, más preferiblemente el índice de hidroxilo es menor de 10% del índice de acidez. El índice de acidez del poliéster según la invención estará generalmente entre 5 y 300 mg de KOH/g de resina, preferiblemente entre 15 y 250. Está claro que en todos los casos el índice de hidroxilo es inferior al índice de acidez, de otro modo no se obtiene un poliéster con funcionalidad ácido.

- 5 La cantidad de grupos ácido se determina mediante la valoración de los grupos ácido/anhidrido mediante KOH. La cantidad de grupos ácido se expresa como el índice de acidez (AV) en mg de KOH/g de poliéster. La cantidad de grupos hidroxilo se determina mediante la valoración de los grupos hidroxilo con anhídrido acético y la revaloración con KOH. La cantidad de grupos hidroxilo se expresa como el índice de hidroxilo (índice de OH, OHV) en mg de KOH usados por g de poliéster.
- 10 Preferiblemente, el poliéster según la invención es un poliéster amorfo. Por "amorfo" se entiende que el poliéster no muestra un pico de fusión durante la cristalización claramente definido en un segundo barrido de DSC a una velocidad de 5°C/min. Generalmente, un polímero y/o una composición de polímero amorfo se caracteriza por un alto grado de transparencia (claridad) y una falta de un punto de fusión claramente definido. Preferiblemente, la cantidad de cristalinidad calculada a partir de la medida por DSC es menor de 10%, preferiblemente menor de 5% y
- 15 más preferiblemente menor de 1%.

La temperatura de transición vítrea (Tg) del poliéster según la invención está preferiblemente por encima de 30°C. Preferiblemente, la Tg es mayor que 40°C, más preferiblemente, la Tg está por encima de 50°C. Generalmente, cuanto mayor es la Tg, mayor es la estabilidad del polvo. Adicionalmente, una Tg alta es ventajosa debido a que conduce a un incremento de dureza del revestimiento final cuando se usan resinas con una Tg mayor. La Tg se puede medir mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de barrido de 5°C/min. La Tg se puede variar mediante la elección y la relación de los componentes separados y así se puede adaptar a las necesidades.

20

En una realización preferida de la invención, el componente difuncional comprende etilenglicol. La adición de etilenglicol puede mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia química del revestimiento resultante. Preferiblemente, el componente difuncional comprende 8% en moles o más de etilenglicol. Más preferiblemente, se incorporan 10% en moles o más de etilenglicol en el alcohol difuncional, aún más preferiblemente, se añaden 15% en moles o más.

25

Este efecto era particularmente pronunciado en poliésteres que se basan en propilenglicol, teniendo preferiblemente los poliésteres más de 20% en moles de propilenglicol. Los poliésteres que se basan en o tienen al menos 20% en moles del propilenglicol son los que más se benefician de estas mejoras ya que generalmente tienen propiedades mecánicas pobres. Así, se ha encontrado sorprendentemente que la adición de etilenglicol a los poliésteres en general, y a poliésteres que contienen propilenglicol en particular, mejoraba las propiedades mecánicas iniciales y también las propiedades a lo largo del tiempo.

30

Otra ventaja de la adición de etilenglicol es que se puede mejorar la flexibilidad del revestimiento. Los poliésteres en los que el neopentilglicol supone al menos 40% en moles del contenido total generalmente tienen buenas propiedades mecánicas, especialmente cuando se combinan con β-hidroxi alquilamida. Sin embargo, cuando se añade al menos 8% de etilenglicol, la flexibilidad de la resina puede aumentar. Por consiguiente, estos poliésteres modificados con etilenglicol se pueden usar en composiciones con alto contenido de carga o para el revestimiento posterior a la conformación.

35

Se encontró que la sensibilidad a defectos superficiales de los revestimientos que contienen poliésteres basados en etilenglicol se puede mejorar mediante la adición de ácidos grasos en combinación con un compuesto multifuncional en la síntesis del poliéster. Debido a que la mayoría de los ácidos grasos disponibles comercialmente son monofuncionales o mezclas de ácidos mono- y difuncionales con una funcionalidad total de menos de 2, puede ser necesaria una cierta cantidad de componente multifuncional para compensar la pérdida de funcionalidad debida a la adición de componente monofuncional, de otro modo se perderán reactividad y flexibilidad del sistema de revestimiento total.

40

45

Los ácidos grasos son mono-, difuncionales o mezclas de ácidos mono- y difuncionales con al menos 8 átomos de carbono en la cadena. Preferiblemente, la cadena contiene al menos 12 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena alifática es de 36 átomos de C o menos. Más preferiblemente, 30 átomos de C o menos. Un intervalo preferido para el número de átomos de carbono es 12-30. La cadena del ácido graso puede ser lineal o ramificada, sin embargo, se prefiere lineal. Se pueden usar ácidos grasos tanto saturados como insaturados, sin embargo, se prefieren los ácidos grasos saturados. Ejemplos de ácidos grasos monofuncionales adecuados incluyen ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido versático, ácido láurico, ácido graso de coco, ácido graso palmítico, ácido graso mirístico, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de sebo y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el poliéster comprende 15% en peso o menos, más preferiblemente 10% en peso o menos, aún más preferiblemente 5% en peso o menos, de ácido graso. Preferiblemente, el poliéster comprende 0,01% en peso,

50

55

más preferiblemente 0,1% en peso, de ácido graso.

- 5 Ácidos grasos difuncionales adecuados incluyen ácidos grasos hidroxilados. Por ejemplo, ácido hidroxiesteárico. Los ácidos grasos hidroxilados se obtienen habitualmente mediante hidroxilación de un ácido graso monoinsaturado. Puede ser muy difícil obtener un ácido graso hidroxilado con alta pureza. Habitualmente, los ácidos grasos hidroxilados disponibles comercialmente son mezclas de ácidos grasos difuncionales y monofuncionales. Aunque los ácidos grasos hidroxilados se denominen difuncionales, a menudo contienen componentes monofuncionales. Se prefieren los ácidos saturados, más preferiblemente el ácido esteárico.

La presente realización comprende un poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado, en la que el poliéster se basa en:

- 10 a. Al menos un componente multifuncional que tiene bien funcionalidad carboxilo, bien funcionalidad hidroxilo o bien funcionalidad carboxilo e hidroxilo;
- b. Al menos 8% en moles de etilenglicol; y
- c. Al menos un ácido graso monofuncional de cadena alifática larga;

en la que al menos 50% de los grupos derivados de ácido se originan a partir de un ácido aromático.

- 15 Se encontró que era ventajoso que el componente multifuncional no contuviera una funcionalidad carboxílica terciaria. Para el componente multifuncional se mantienen las mismas preferencias como se describen para el poliéster anterior.

El poliéster según esta realización de la invención se puede usar ventajosamente en un aglutinante que comprende un reticulador y este poliéster. Tal aglutinante tiene buenas propiedades combinadas de flexibilidad y reactividad.

- 20 En otra realización preferida de la invención, el componente monofuncional es un ácido monocarboxílico alifático. Con la implantación de normas más estrictas sobre los compuestos orgánicos volátiles (VOC), existe una necesidad creciente de nuevas composiciones de revestimiento que den lugar a un bajo contenido de VOC, tales como composiciones de revestimiento en polvo. Uno de los retos con el uso de composiciones de revestimiento en polvo es su escasa adhesión y resistencia a la pulverización de sal sobre sustratos pretratados "difíciles" o pobres como
- 25 acero galvanizado, acero sumergido en caliente y laminado en frío.

- Los poliésteres usados para el revestimiento en polvo para aplicaciones al aire libre tienen habitualmente una funcionalidad teórica (F) entre 2 y 2,5. Esto se debe a que los reticuladores tienen una funcionalidad teórica mayor que 2 (p. ej. TGIC = 3, Primid® = 4). Sin embargo, usar poliésteres con una funcionalidad mayor que 2 puede conducir a un revestimiento con brillo y aspecto pobres, fluidez reducida, mala DOI y, cuando se usa β-hidroxiálquilamida, un menor límite de desgasificación. Habitualmente, se puede conseguir una mejora de la resistencia a la corrosión (pulverización de sal) incrementando la densidad de reticulación del revestimiento. Pero el incremento de la funcionalidad de la resina puede conducir a ciertas desventajas.
- 30

Se ha encontrado que usar un poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado que se basa en:

- 35 a. Al menos un componente multifuncional que tiene funcionalidad carboxilo, funcionalidad hidroxilo o funcionalidad carboxilo e hidroxilo;
- b. Al menos un componente difuncional que es reactivo con un grupo funcional del componente multifuncional; y
- c. Al menos un ácido graso como componente monofuncional;

- 40 y en el que al menos 50% de los grupos derivados de ácido se originan a partir de un ácido aromático, elimina o reduce algunas o todas las desventajas mencionadas anteriormente. Una ventaja adicional de este poliéster es que reduce problemas con el menor límite de desgasificación y la mayor reactividad de las resinas ramificadas durante la introducción de reticulación adicional en el revestimiento. Otra ventaja es que el revestimiento puede ayudar a proteger mejor a un sustrato contra la corrosión. Se encontró que era ventajoso que el componente multifuncional no
- 45 contuviera una funcionalidad carboxílica terciaria.

Los ácidos grasos son mono-, difuncionales o mezclas de ácidos mono- y difuncionales con al menos 8 átomos de carbono en la cadena. Preferiblemente, la cadena contiene al menos 12 átomos de carbono. Preferiblemente, la

5 cadena alifática es de 36 átomos de C o menos. Más preferiblemente, 30 átomos de C o menos. Un intervalo preferido para el número de átomos de carbono es 12-30. Ejemplos de ácidos grasos monofuncionales adecuados incluyen ácido esteárico, ácido 2-etilhexanoico, ácido versático, ácido láurico, ácido graso de coco, ácido graso palmítico, ácido graso mirístico, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de sebo y combinaciones de los mismos. Se prefieren los ácidos grasos saturados, más preferiblemente el ácido esteárico. Preferiblemente, el poliéster comprende 15% en peso o menos, más preferiblemente 10% en peso o menos, aún más preferiblemente 5% en peso o menos, de ácido graso. Preferiblemente, el poliéster comprende 0,01% en peso, más preferiblemente 0,1% en peso, de ácido graso.

10 El poliéster según esta realización de la invención se puede usar ventajosamente en un aglutinante que comprende un reticulador y el poliéster. Los revestimientos en polvo que comprenden este aglutinante muestran alguna mejora en la resistencia a la corrosión.

15 En una realización preferida adicional, el componente monofuncional se elige de ácido benzoico y/o ácidos benzoicos sustituidos. Aquí y en lo sucesivo en la presente memoria, ácido benzoico y ácido benzoico sustituido se denominarán conjuntamente "ácido benzoico". Se encontró que el uso de ácido benzoico como parte del componente monofuncional del poliéster puede ayudar a evitar el goteo cuando se necesitan películas más gruesas sin comprometer el límite de desgasificación cuando se usa Primid® como reticulador. Los sustratos con revestimientos gruesos tienen mejores propiedades de protección y barrera, especialmente bajo condiciones agresivas, tales como, por ejemplo, en un ambiente marino.

Un ejemplo adecuado para el ácido benzoico sustituido es el ácido terc-butilbenzoico.

20 El ácido benzoico se puede usar solo o en combinación con otros componentes para el componente monofuncional en la síntesis del poliéster. Preferiblemente, al menos 50% en moles del componente monofuncional está constituido por el ácido benzoico, más preferiblemente al menos 75%, aún más preferiblemente 100%, del componente monofuncional es ácido benzoico. El uso de ácidos monofuncionales puede disminuir la funcionalidad total de la resina. Por lo tanto, puede ser necesario añadir una cierta cantidad de componente multifuncional para compensar la pérdida de funcionalidad. Con esta compensación, es posible que se comprometan la reactividad, la flexibilidad, la densidad de reticulación y otras propiedades protectoras del sistema de revestimiento total.

25 En una realización adicional de la invención, el componente monofuncional se elige de ácido cinámico, un ácido aromático sustituido alifáticamente insaturado y combinaciones de los mismos. Aquí y posteriormente en la presente memoria, el ácido cinámico y el ácido aromático sustituido alifáticamente insaturado se denominarán conjuntamente "ácido cinámico".

Se encontró que el uso de ácido cinámico como parte del componente monofuncional en el poliéster según la invención daba como resultado una mejora de la adhesión del revestimiento al sustrato cuando el revestimiento se derivaba de un aglutinante que comprendía el poliéster.

35 El ácido cinámico se puede usar solo o en combinación con otros componentes para el componente monofuncional en la síntesis del poliéster. Preferiblemente, al menos 50% en moles del componente monofuncional está constituido por el ácido cinámico, más preferiblemente al menos 75%, aún más preferiblemente 100%, del componente monofuncional es ácido cinámico. Una ventaja adicional del uso de ácido cinámico parecía ser que el ácido actuaba como un antioxidante integrado. Por lo tanto, el revestimiento obtenido a partir de un aglutinante que comprende el poliéster podría tener una resistencia a la radiación UV a largo plazo mejorada.

40 La invención no solo se refiere a los poliésteres que se describen bajo las diversas realizaciones, también se refiere a aglutinantes que comprenden estos poliésteres y al menos un reticulador. Generalmente, la relación en peso poliéster:reticulador oscila entre 50:50 y 98:2 y más preferiblemente esta relación oscila entre 75:25 y 97:3. La selección de la relación depende de, por ejemplo, el reticulador seleccionado y de la aplicación final del revestimiento. Preferiblemente, el reticulador es reactivo con poliésteres con funcionalidad ácido. Preferiblemente, el reticulador es β-hidroxiálquilamida.

45 La preparación de revestimientos en polvo termoestables en general y las reacciones químicas para curar revestimientos en polvo para formar revestimientos en polvo curados son descritos por T. Mishev en Powder Coatings, Chemistry and Technology (1991, John Wiley) en las pp. 42-54, pp. 148 y 224-226. Se describen procedimientos de ensayo en las páginas 284-300. Una composición aglutinante para un revestimiento en polvo termoestable se define generalmente como la parte resinosa de la composición de revestimiento en polvo que consiste en polímero y reticulador y esta composición contiene generalmente más de 50% en peso de polímero y menos de 50% en peso de reticulador.

La invención también se refiere a composiciones de revestimiento en polvo que comprenden el aglutinante según las diversas realizaciones y al menos un aditivo. Ejemplos de aditivos incluyen un pigmento, una carga, un agente

desgasificante, un agente de fluidez y/o un estabilizante. Pigmentos adecuados incluyen, por ejemplo, pigmentos inorgánicos, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, sulfuro de cinc, óxido de hierro y óxido de cromo, y también pigmentos orgánicos, tales como, por ejemplo, compuestos azoicos. Cargas adecuadas incluyen, por ejemplo, óxidos, silicatos, carbonatos y sulfatos metálicos. Por ejemplo, se pueden usar como estabilizantes antioxidantes primarios y/o secundarios, estabilizantes frente a la radiación UV tales como quinonas, compuestos fenólicos (estéricamente impedidos), fosfonitos, fosfitos, tioéteres, compuestos HALS (estabilizantes frente a la luz de aminas impedidas) y aminas aromáticas. Ejemplos de agentes desgasificantes incluyen benzoína y bisbenzoato de ciclohexanodimetanol. Ejemplos de agentes de fluidez incluyen poli(acrilatos de alquilo), fluorohidrocarburos y fluidos silicónicos. Otros aditivos adecuados incluyen, por ejemplo, aditivos para mejorar la carga triboeléctrica, tales como las aminas terciarias estéricamente impedidas que se describen en el documento EP-B-371528.

Las composiciones de revestimiento en polvo según la invención se pueden aplicar a un sustrato adecuado de cualquier modo adecuado. Por ejemplo, pulverizando electrostáticamente la composición de revestimiento en polvo sobre un sustrato conectado a tierra y curando la composición para formar un revestimiento exponiéndola a calor a una temperatura adecuada durante un espacio de tiempo suficiente. Por ejemplo, el polvo aplicado se puede calentar en un horno de gas, un horno eléctrico o con la ayuda de radiación infrarroja o radiación UV.

La invención se refiere además a un revestimiento obtenido después de curar la composición de revestimiento en polvo. Estos revestimientos tienen propiedades muy ventajosas como se describe bajo las diversas realizaciones. Las composiciones de revestimiento en polvo se pueden aplicar a todo tipo de sustratos. Ejemplos de sustratos adecuados incluyen metales, acero (galvanizado), hierro fundido, aluminio, otras aleaciones, vidrio, materiales cerámicos, madera, ladrillos, y combinaciones de los mismos.

La invención también se refiere a un sustrato total o parcialmente revestido con una composición de revestimiento en polvo según la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 (Tabla 1) se preparó añadiendo el trimetilolpropano, propilenglicol, etilenglicol, ácido tereftálico, ácido butilestanoico y fosfito de trisonilfenilo a un matraz de 6 litros equipado con un agitador, un rociador de nitrógeno, una unidad de control de la temperatura y un equipo de vidrio para destilación. La mezcla se calentó lentamente hasta 240°C, mientras el agua se separaba por destilación. Cuando la destilación del agua se detuvo, la mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C y se añadió el ácido adípico y el ácido esteárico. Después de 2,5 horas a 220°C, se aplicó un vacío de 50 mm de Hg. Después de 3 horas de vacío a 220°C, el poliéster obtenido se enfrió hasta 180°C y a continuación se descargó la resina.

Tabla 1: Composición y Características para el Ejemplo 1

	Ej. 1
Trimetilolpropano, moles	0,75
Propilenglicol, moles	14,4
Etilenglicol, moles	10,7
Ácido tereftálico purificado, moles	24,8
Ácido adípico, moles	2,25
Ácido esteárico, moles	0,5
Ácido butilestanoico, moles	0,01
Fosfato de trisnonilfenilo, moles	0,01
Moles totales	53,4
% de Etilenglicol	20,0
% de Propilenglicol	27,0
Pm	3.783
Funcionalidad ácido	1,9
Funcionalidad Total (COOH + OH)	2,2
Índice de Acidez Calculado (mg de KOH/g)	28
Índice de OH Calculado (mg de KOH/g)	4,3
VALORES MEDIDOS	
Índice de Acidez (mg de KOH/g)	28,5
Viscosidad ¹ , Pa.s	27,5
Tg ² , °C	54,0

¹Viscosidad – medida a 160°C, Rheometric CP 5

²Tg – Temperatura de transición vítrea. La Tg se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de barrido de 5°C/min.

- 5 El Ejemplo 1 se formuló como una composición de pintura en polvo (Tabla 2) y se revistió sobre sustratos según el siguiente procedimiento:
- Los componentes de la pintura en polvo se mezclaron en seco en un mezclador y a continuación se homogeneizaron en estado fundido usando una extrusora de doble tornillo PRISM TSE16 PC a una temperatura de extrusión de 120°C y una velocidad de 200 rpm.
- 10
- El extrusado se enfrió y se trituró en una trituradora Alpine. Posteriormente, el polvo se tamizó para obtener un tamaño de partícula de entre 10 y 90 µm.
 - El polvo así obtenido se depositó mediante una pistola de pulverización en corona sobre sustratos de acero

S-46 puestos a tierra en una cara. Los paneles se curan en un horno con circulación de aire durante 8 minutos a 200°C.

Tabla 2: Composición de la Pintura en Polvo

	PP 1
Ejemplo 1	1.152
Primid XL552	48
Kronos 2160	600
Resiflow PV5	18
Benzoína	5
Total	1.823

Primid XL552 – marca comercial de reticulador de β-hidroxiálquilamida de EMS

5 Kronos 2160 – marca comercial de TiO₂ kronos titan GmbH

Resiflow PV5 – marca comercial de agente de fluidez Worlee-Chemie GmbH.

Las propiedades mecánicas de los revestimientos curados se ensayaron usando ASTM D 2794 – 18 newtons metro (160 libras pulgada) de una bola de 1,6 cm (5/8 de pulgada) con impacto inverso con un grosor de la capa de 50 μm y 75 μm. Los resultados del ensayo mostraban buenas propiedades mecánicas.

10 El aspecto, la fluidez y el brillo se evaluaron con un grosor de 60 μm y se encontró que eran aceptables.

Ejemplo 2

15 Se cargaron 1 mol de trimetilolpropano, 18,338 moles de neopentilglicol, 34,453 moles de ácido tereftálico, 14,812 moles de etilenglicol, 0,01 moles de ácido butilestanoico y 0,01 moles de fosfito de trisnonilfenilo a un matraz de 10 litros equipado con un agitador, un rociador de nitrógeno, una unidad de control de la temperatura y un equipo de vidrio para destilación. La mezcla se calienta lentamente hasta 250°C de modo que el agua se separa por destilación. Cuando la destilación del agua se detuvo, la mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C y se añadió 1 mol de ácido esteárico. A continuación, la mezcla de reacción se calentó hasta 245°C y se aplicó un vacío de 50 mm de Hg. Después de 4 horas de vacío a 245°C, el poliéster obtenido se enfrió hasta 180°C y se descargó.

La resina obtenida tenía las siguientes especificaciones

20 AV = 22,5

OH = 4,1

Tg = 59,6°C

Viscosidad = 85,0 Pa.s

Se prepararon composiciones de pintura en polvo (Tabla 3) y se revistieron sobre sustratos del siguiente modo:

25 a) Los componentes de la pintura en polvo se mezclaron en seco en un mezclador y a continuación se homogeneizaron en estado fundido usando una extrusora de doble tornillo PRISM TSE16 PC a una temperatura de extrusión de 120°C y una velocidad de 200 rpm.

b) El extrusado se enfrió y se trituró en una trituradora Alpine. Posteriormente, el polvo se tamizó para obtener un tamaño de partícula de entre 10 y 90 μm.

30 c) Los polvos así obtenidos se depositan mediante una pistola de pulverización en corona sobre sustratos de

acero S-46 y sustratos de aluminio AIQ-46 puestos a tierra en una cara. Los paneles se curan en un horno con circulación de aire durante 6, 8 o 10 minutos a 200°C.

Tabla 3: Composiciones de Pintura en Polvo

	PP 2.1	PP 2.2	PP 2.3	PP 2.4
Ejemplo 2	289,5	289,5	289,5	289,5
Primid XL552	10,5	10,5	10,5	10,5
Kronos 2160	150	100	100	100
Blank fix N	-	150	200	250
Resiflow PV5	4,5	4,5	4,5	4,5
Benzoína	1,25	1,25	1,25	1,25

Primid XL552 – marca comercial de reticulador de β-hidroxiálquilamida de EMS.

5 Kronos 2160 – marca comercial de TiO₂ kronos titan GmbH

Resiflow PV5 – marca comercial de agente de fluidez Worlee-Chemie GmbH.

Blank fix N – carga de BaSO₄

Ejemplo 3

10 Se cargaron 1 mol de trimetilolpropano, 18,338 moles de neopentilglicol, 34,453 moles de ácido tereftálico, 14,812 moles de etilenglicol, 0,01 moles de ácido butilestanoico y 0,01 moles de fosfito de trisnonylfenilo a un matraz de 10 litros equipado con un agitador, un rociador de nitrógeno, una unidad de control de la temperatura y un equipo de vidrio para destilación. La mezcla se calienta lentamente hasta 250°C, de modo que el agua se separa por destilación. Cuando la destilación del agua se detuvo, la mezcla de reacción se enfrió hasta 220°C y se añadió 1 mol de ácido esteárico. A continuación, la mezcla de reacción se calentó hasta 235°C y se aplicó un vacío de 50 mm de Hg. Después de 4 horas de vacío a 235°C, el poliéster obtenido se enfrió hasta 180°C y la resina se descargó.

Se preparó una composición de pintura en polvo (Tabla 4) de la misma forma como se describe para el Ejemplo 2.

Tabla 4: Composición de Pintura en Polvo

	PP3
Ejemplo 3	288
Primid XL552	12
Kronos 2160	150
Resiflow PV5	4,5
Benzoína	1,25

Primid XL552 – marca comercial de reticulador de β-hidroxiálquilamida de EMS

Kronos 2160 – marca comercial de TiO₂ kronos titan GmbH

20 Resiflow PV5 – marca comercial de agente de fluidez Worlee-Chemie GmbH.

El polvo así obtenido se depositó mediante una pistola de pulverización en corona sobre sustratos de acero laminado en frío R-46. Los paneles se curaron en un horno con circulación de aire durante 8 minutos a 200°C.

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento en polvo que comprende una composición aglutinante, comprendiendo dicha composición aglutinante un poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado y un reticulador que es reactivo con el poliéster con funcionalidad ácido, en la que:

- 5 a. el reticulador comprende β -hidroxialquilamida; y
- b. el poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado se basa en:
- i) al menos un componente multifuncional que tiene funcionalidad carboxilo, funcionalidad hidroxilo o funcionalidad carboxilo e hidroxilo y el componente multifuncional no contiene una funcionalidad carboxílica terciaria; y
- 10 ii) al menos un componente difuncional que es reactivo con un grupo funcional del componente multifuncional; y
- iii) al menos un componente monofuncional, siendo dicho componente monofuncional un ácido graso;

15 y al menos 50% en moles de los grupos derivados de ácido del poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado se originan a partir de un ácido aromático.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el reticulador es β -hidroxialquilamida.

3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en la que la temperatura de transición vítrea del poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado, medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de barrido de 5°C/min., es mayor que 40°C.

20 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado tiene un índice de acidez entre 5 y 300 mg de KOH/g de poliéster.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado tiene un índice de acidez entre 15 y 250 mg de KOH/g de poliéster y el índice de acidez es al menos el doble del índice de hidroxilo.

25 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el al menos un componente multifuncional tiene una funcionalidad de tres.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado comprende 15% en peso o menos de ácido graso.

30 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado comprende 10% en peso o menos de ácido graso.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado comprende 5% en peso o menos de ácido graso.

35 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado comprende 0,01% en peso o más y 15% en peso o menos de ácido graso.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado comprende 0,01% en peso o más y 10% en peso o menos de ácido graso.

40 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado comprende 0,01% en peso o más y 5% en peso o menos de ácido graso.

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado comprende 0,1% en peso o más y 5% en peso o menos de ácido graso.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que la cadena del ácido graso contiene al menos 12 átomos de carbono.
15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que el número de átomos de carbono en el ácido graso es 12-30.
- 5 16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en la que el al menos un componente difuncional comprende 8% en moles o más de etilenglicol.
17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en la que el poliéster con funcionalidad ácido, parcialmente desfuncionalizado, ramificado tiene más de 20% en moles de propilenglicol.
18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-17, que comprende además al menos un aditivo.
- 10 19. Revestimiento obtenido después de curar una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18.
20. Sustrato total o parcialmente revestido con una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18.