

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 972**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/20** (2006.01)

**C08G 63/48** (2006.01)

**C09D 167/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2009** **E 09769305 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016** **EP 2291433**

54 Título: **Resina de poliéster modificado**

30 Prioridad:

**24.06.2008 EP 08158873**

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

**23.05.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**URMANOVA, ANTONIA;  
MISEV, TOSKO ALEXANDAR;  
HIERDEN VAN, MENNO FERDINAND y  
WESTERHOF, WILHELMINA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 570 972 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 modificado

5 La invención se refiere a una resina de poliéster modificado, a un método para preparar una resina de poliéster modificado de este tipo, a una composición de revestimiento que contiene una resina de poliéster modificado de este tipo y a un sustrato total o parcialmente recubierto con dicha composición. La resina de poliéster modificado también se puede utilizar en pintura líquida para aplicaciones termoendurecibles.

Pinturas líquidas para aplicaciones termoendurecibles incluyen generalmente una resina de poliéster, un agente de reticulación, disolventes y otros ingredientes convencionales tales como pigmentos, cargas inertes, agentes fomentadores del flujo y de mateado.

10 Las resinas de poliéster se obtienen habitualmente haciendo reaccionar ácidos polifuncionales y alcoholes polifuncionales juntos en una reacción de policondensación. Al final de la reacción de policondensación y en función de la aplicación exacta, la resina de poliéster obtenida se disuelve en la mayoría de los casos en un disolvente orgánico o agua, o en mezclas de los mismos.

15 Los revestimientos curados deberían exhibir de manera deseable una amplia gama de propiedades protectoras tales como una o más de: excelente dureza, flexibilidad, procesabilidad, resistencia contra disolventes, manchas, corrosión y/o absorción de la suciedad, estabilidad hidrolítica contra la humedad y/o esterilización.

20 Sin embargo, muchos poliésteres conocidos diseñados para cumplir con la dureza, flexibilidad, resistencia a los disolventes y/u otros requisitos son en su mayoría inestables y se separan por cristalización del medio líquido en un tiempo relativamente corto. Especialmente resinas de poliéster que contienen ácido tereftálico en la composición son propensas a sufrir una cristalización, debido a la estructura específica de este ácido específico que tiende a inducir la cristalización.

25 Los documentos WO 01/25309 y US 2002/0137878 describen un procedimiento para producir una resina alquídica que tiene una longitud de aceite de 30-70%, que comprende disolver la resina de poliéster cuyo principal material de partida es ácido tereftálico y que se ha recuperado de los materiales de desecho y se ha regenerado, en una mezcla de alcoholes de alcohol tetra-hídrico o hídrico superior con alcohol tri-hídrico o poli-hídrico inferior, despolimerizar la misma en presencia de un catalizador de despolimerización, y luego añadir a la misma un componente de ácido polibásico y un componente de ácido graso para efectuar una reacción de esterificación. Los resultados experimentales demuestran que las composiciones que comprenden PET regenerado tenían buena apariencia de la disolución de resina, mientras que para composiciones con ácido tereftálico se producía una turbidez debido a la mala solubilidad.

30 El documento US 5055548 describe un procedimiento para la producción de una resina alquídica portadora de disolvente, que comprende hacer reaccionar: (a) un ácido graso insaturado; (b) un poliol; (c) un ácido carboxílico dibásico; y (d) un ácido dicarboxílico de 21 carbonos que tiene una estructura especificada.

35 El documento WO 00/23530 describe sistemas de revestimiento en polvo termoendurecibles que comprenden al menos una resina de poliéster carboxilo funcional y un agente de curado, en donde la resina de poliéster consiste en ácido dicarboxílico y monómeros difuncionales de diol (es decir, la resina de poliéster es lineal), en los que la resina de poliéster comprende a lo sumo 80% en moles de ácido isoftálico y al menos 20% en moles de al menos otro ácido dicarboxílico, y al menos 50% en moles de al menos un diol alifático ramificado con 4 a 12 átomos de carbono.

40 El documento US 5168028 se refiere a un tóner que comprende poliéster basado, entre otros, en ácido tereftálico, ácidos grasos y alcoholes tales como 1,2-propilenglicol.

El documento US 4686275 describe una resina lineal saturada que comprende un poliol, un ácido dibásico y de aproximadamente 4% a aproximadamente 12% en peso de sólidos de una función de aceite de una cadena de carbonos C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> en la forma de un ácido graso o derivado del mismo.

El documento US 4181638 describe un poliéster hidroxifuncional que es un producto de condensación obtenido por calentamiento de: a) un diol alifático que tiene aproximadamente 4 a aproximadamente 9 átomos de carbono, b) un ácido carboxílico cíclico o anhídrido del mismo y c) un ácido graso monocarboxílico que tiene entre aproximadamente 8 y aproximadamente 20 átomos de carbono. La funcionalidad de poliéster es de entre aproximadamente 1,6 y aproximadamente 1,8 y la relación molar de b) a c) oscila entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 1,5:1.

El documento US 4540751 describe resinas de poliéster producidas por reacción de una mezcla que comprende: a) aproximadamente 3 a aproximadamente 8% en peso de ácido graso saturado que tiene de 8 a 18 átomos de carbono, b) aproximadamente 40 a aproximadamente 50% en peso de poliol y c) aproximadamente 45 a aproximadamente 55% peso de ácido policarboxílico, teniendo dicha resina de poliéster un índice de hidroxilo de aproximadamente 75 a aproximadamente 175.

El documento US 4520188 describe un poliéster a base de la combinación de glicoles que consisten en un neopentilglicol y 1,4-ciclohexanodimetanol copolimerizado con ácidos dicarboxílicos y reticulado con resina de melamina. Se dice que el revestimiento resiste la cristalización. Sin embargo, el polímero de poliéster descrito en el documento US 4520188 no es totalmente resistente a la cristalización y exhibe inestabilidad a lo largo del tiempo con respecto a la separación por cristalización de una disolución de disolvente orgánico.

El documento US 4968775 describe polímeros de poliéster termoendurecibles resistentes a la cristalización y útiles como un aglutinante en un revestimiento de bobinas. El poliéster puede ser reticulado tras el calentamiento con un agente de reticulación de aminoplasto alquilado. Los poliésteres contenían un reaccionante de glicol no simétrico que comprende 2-metil-1,3-propanodiol en unión con otros glicoles y reaccionantes de ácido dicarboxílico para mejorar la resistencia del poliéster a la cristalización.

El ácido tereftálico es a menudo uno de los ácidos difuncionales aromáticos de elección en la preparación de resinas de poliéster, ya que proporciona una dureza mejorada y una mayor resistencia a los daños al revestimiento curado en comparación con otros ácidos difuncionales aromáticos. Sin embargo, el ácido tereftálico (TPA) tiene las siguientes desventajas principales: 1) solubilidad deficiente en el medio de reacción durante la síntesis del poliéster, lo que dificulta su reactividad con otros componentes; 2) la resina de poliéster que contiene una alta cantidad de ácido tereftálico es poco soluble en disolventes orgánicos comunes; y 3) la resina de poliéster se separa por cristalización de la disolución en un período relativamente corto de tiempo. Las mismas desventajas 2) y 3) también están presentes cuando se utilizan derivados de TPA tal como se define en esta memoria. Por ejemplo, los derivados de dimetilo y dicloruro de TPA son solubles en el medio de reacción. Sin embargo, los poliésteres obtenidos tendrán una solubilidad deficiente y problemas de cristalización.

Esto limita habitualmente el uso de ácido tereftálico, a pesar de que el utilizar más ácido tereftálico sería ventajoso, puesto que el ácido tereftálico es el ácido difuncional más eficaz y rentable para la mejora de la dureza, la procesabilidad y las propiedades protectoras de los revestimientos.

Además de ello, cuando las composiciones de poliéster comprenden una mezcla de ácido tereftálico con otros ácidos carboxílicos, durante la síntesis del ácido tereftálico reaccionará como un componente ácido debido a su mala solubilidad. El ácido tereftálico también requiere una temperatura de reacción mayor en comparación con otros ácidos carboxílicos. Esto limita su uso en polímeros que comprenden una gran cantidad (más de 10%) de compuestos tri-funcionales o de mayor funcionalidad tales como, por ejemplo, el tipo alquídico de resinas. De acuerdo con el documento US 5005548, por ejemplo, con el fin de obtener resinas alquídicas adecuadas que imparten suficientes propiedades de revestimiento, la constante alquídica (K) de la resina (que es igual a los moles totales de material de partida, dividido por los equivalentes totales de ácido presente) debe estar dentro del intervalo de  $K = 1,0 \pm 0,05$ . La adición de 10% o más de ácido tereftálico a la composición de resina alquídica con una K de un intervalo incluso más amplio, tal como  $K = 1,0 \pm 0,1$ , resultará, sin embargo, en la gelificación del producto de reacción durante la síntesis tal como se muestra en esta memoria por los resultados experimentales.

Sin desear estar limitado por mecanismo alguno descrito en esta memoria, una posible razón para la baja solubilidad de los poliésteres a base de ácido tereftálico en disolventes orgánicos es que el ácido tereftálico, en combinación con glicoles utilizados comúnmente tales como: neopentilglicol (NPG), etilenglicol (EG) y hexanodiol (HD), puede formar segmentos (semi)cristalinos en la resina de poliéster. Otra posible explicación es que las resinas que contienen monómeros simétricos tales como, por ejemplo, ácido tereftálico, neopentilglicol, etilenglicol o hexanodiol, incluso cuando están ligeramente ramificados, tienen un alto nivel de orden molecular con una interacción

incrementada de enlace hidrógeno entre las cadenas de poliéster que podría hacer que el poliéster modificado fuese insoluble o poco soluble en disolventes orgánicos.

5 La mala solubilidad de la resina de poliéster que contiene ácido tereftálico en un disolvente orgánico puede conducir, entre otros, a las siguientes desventajas: disoluciones altamente viscosas, bajo contenido en sólidos, mala dispersión de los componentes de la pintura inorgánicos, propiedades de la película inconsistentes, aspecto nebuloso del revestimiento resultante, etc. Por consiguiente, las resinas de poliéster convencionales preparadas con ácido tereftálico han sido, en el mejor de los casos, un compromiso con respecto a la solubilidad y el comportamiento, con deficiencias notables.

10 Por esta razón, ácidos difuncionales tales como ácido isoftálico y ácido ftálico, a menudo en combinación con ácidos (ciclo)alifáticos, se utilizan sobre todo para preparar poliésteres de base disolvente. La principal desventaja de los revestimientos hechos de resinas de poliéster que comprenden principalmente ácido isoftálico es su flexibilidad inferior en comparación con la flexibilidad de los revestimientos hechos de resinas de poliéster modificadas a base de ácido tereftálico. Anhídrido de ácido ftálico se puede también utilizar para preparar poliésteres modificados, sin embargo, la principal desventaja del anhídrido de ácido ftálico es su tendencia a sublimar durante la síntesis de la resina de poliéster modificado y la mala flexibilidad de los revestimientos que comprenden resinas de poliéster basadas en anhídrido de ácido ftálico. La principal desventaja de los poliésteres que comprenden una gran cantidad de ácidos (ciclo)alifáticos es su temperatura de transición vítrea relativamente baja. Los revestimientos resultantes tienen una resistencia de bloqueo deficiente y una dureza insuficiente.

20 Sigue existiendo la necesidad de una resina de poliéster mejorada que imparta al revestimiento curado una dureza mejorada y una resistencia al daño del revestimiento curado en combinación con una flexibilidad de doblez mejorada, sin que la resina de poliéster tenga la tendencia a separarse por cristalizar de la disolución. La resina de poliéster también debería ser fácilmente soluble en disolventes orgánicos utilizados comúnmente o dispersable en composiciones basadas en agua.

25 Es el objeto de la presente invención resolver uno o más de los problemas descritos en esta memoria, más preferiblemente proporcionar una resina de poliéster modificado que tenga las propiedades mencionadas anteriormente y que supere las desventajas antes mencionadas, especialmente una solubilidad mejorada en un medio líquido.

30 Sorprendentemente, los autores de la invención han encontrado que, de acuerdo con la presente invención, una resina de poliéster modificado de este tipo es como se describe en esta memoria y se describe en las reivindicaciones; dicha resina de poliéster modificado se puede obtener y/o puede ser obtenida mediante la reacción de componentes que comprenden:

- a)  $\geq 10\%$  en peso, preferiblemente  $\geq 30\%$  en peso y lo más preferiblemente  $\geq 40\%$  en peso de al menos un ácido difuncional seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, dicloruro de ácido tereftálico, ácido di-metanol-tereftálico y mezclas de los mismos;
- 35 b) 0 a 30% en peso de ácidos difuncionales distintos de a);
- c)  $\geq 10\%$  en peso de al menos un alcohol difuncional asimétrico;
- d) 0 a 30% en peso de al menos un alcohol difuncional distinto de c);
- e)  $\geq 8\%$  en peso de al menos un ácido graso y/o derivado de ácido graso;
- 40 f) 0,1 a 10% en peso de al menos un poliol y/o un poliácido y/o su correspondiente anhídrido, que tiene una funcionalidad  $\geq 3$ ;
- g) 0 a 20% en peso de al menos un componente monofuncional seleccionado del grupo que consiste en ácido, epoxi, alcohol y mezclas de los mismos.

Preferiblemente los componentes a) + b) + c) + d) + e) + f) + g) suman hasta 100% en peso de la resina de poliéster modificado.

45 Para mayor claridad, los términos y expresiones: ácido (mono- o di-funcional), derivado del ácido tereftálico, ácido graso, derivado de ácido graso, alcohol, poliol, poliácido, anhídrido, glicol, epoxi, componente de reticulación y agente de reticulación pretenden cubrir el singular, así como el plural. A menos que se especifique lo contrario, la expresión ácido tereftálico, tal como se utiliza en esta memoria, así como ácido tereftálico (TPA) designa derivados de ácido tereftálico; tales como ésteres, anhídridos y/o sales de TPA; por ejemplo, dicloruro de ácido tereftálico y ácido di-metanol-tereftálico.

Las propiedades ventajosas de una resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención son una mejor solubilidad, una miscibilidad mejorada hacia diferentes medios líquidos y resistencia a la separación por cristalización de disoluciones.

- 5 Además, debido a la mayor cantidad de ácido tereftálico en la resina, es de esperar que los revestimientos resultantes tengan una estabilidad hidrolítica mejorada (agua en ebullición, humedad, esterilización), flexibilidad, resistencia a las manchas y a la corrosión en comparación con las resinas a base de ácido isoftálico y ftálico o que tengan menos de 10% de TPA.

- 10 Después de la preparación, la resina de poliéster modificado se disuelve normalmente en un medio líquido. Por medio líquido se quiere dar a entender en esta memoria agua, un medio acuoso que contiene ingredientes adicionales disueltos en él, un disolvente orgánico y/o un (co-)disolvente orgánico o incluso una mezcla de un medio acuoso y orgánico que pueden ser parcial o totalmente soluble en agua.

Si se desea, la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención se puede utilizar en combinación con otros poliésteres y/o composiciones de polímeros que no son de acuerdo con la invención para obtener mezclas con solubilidad y resistencia a la cristalinidad mejoradas.

- 15 Composiciones de revestimiento preferidas de la invención exhiben una o más de las siguientes propiedades: están sustancialmente exentas de turbidez (p. ej., tal como se mide por cualquier método convencional); y/o están sustancialmente libres de material cristalino.

- 20 La Tg de una resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención en esta memoria significa la temperatura de transición vítrea y es bien conocida por ser la temperatura a la que un polímero cambia desde un estado vítreo, frágil a un estado cauchoiide. Valores de Tg de los polímeros se pueden determinar experimentalmente utilizando técnicas tales como calorimetría diferencial de barrido (DSC), por ejemplo DSC 821-E de Mettler Toledo. La medición de la DSC puede realizarse con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Preferiblemente, la Tg de la resina de poliéster modificado es  $\geq -50$  C, más preferiblemente la Tg es  $\geq -30$  C, incluso más preferiblemente la Tg es  $\geq -15$  C y lo más preferiblemente la Tg está en un intervalo de 0 a 100 C.

- 25 El peso molecular medio ponderal (Mw) o el peso molecular medio numérico (Mn) de la resina de poliéster modificado se puede determinar mediante el uso de cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando poliestireno como patrones y THF como disolvente.

Preferiblemente, la resina de poliéster modificado tiene un peso molecular medio numérico Mn en el intervalo de 1.000 a 10.000 g/mol, preferiblemente de 2.000 a 8.000 g/mol y lo más preferiblemente de 2.500 a 7.000 g/mol.

- 30 El peso molecular medio ponderal Mw de la resina de poliéster modificado está preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 100.000 g/mol, más preferiblemente de 1.000 a 50.000 g/mol y lo más preferiblemente de 1.000 a 20.000 g/mol.

- 35 Preferiblemente, el índice de acidez de la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención está en un intervalo de 0 a 150 mg de KOH/g, más preferiblemente de 2 a 100 mg de KOH/g y lo más preferiblemente de 2 a 75 mg de KOH/g.

Preferiblemente, el índice de hidroxilo de la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención está en un intervalo de 2 a 250 mg de KOH/g, más preferiblemente de 15 a 150 mg de KOH/g y lo más preferiblemente 15 a 100 mg de KOH/g.

- 40 El componente a) se elige entre al menos un ácido difuncional seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, dicloruro de ácido tereftálico, ácido di-metanol-tereftálico y mezclas de los mismos.

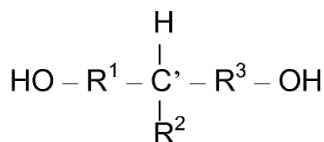
Preferiblemente, la resina de poliéster modificado comprende  $\geq 15\%$  en peso, más preferiblemente  $\geq 20\%$  en peso, incluso más preferiblemente  $\geq 25\%$  en peso y lo más preferiblemente  $\geq 30\%$  en peso de componente a).

Preferiblemente, la resina de poliéster modificado comprende  $\leq 90\%$  en peso, más preferiblemente  $\leq 80\%$  en peso y lo más preferiblemente  $\leq 70\%$  en peso del componente a).

5 Preferiblemente, la resina de poliéster modificado comprende  $\geq 35\%$  en peso, más preferiblemente  $\geq 50\%$  en peso de componente a) del contenido de ácido difuncional total de a) + b). La ventaja de tener más componente a) en % en peso que % en peso de otros diácidos tal como se describe antes es una mejora en la dureza y la resistencia química.

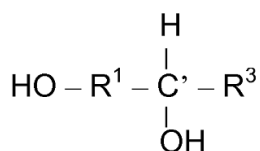
10 Ácidos difuncionales adecuados para el componente b) distintos de los descritos en el componente a) son ácidos dicarboxílicos aromáticos o (ciclo)alifáticos e hidroxiácidos. Ejemplos de este tipo de ácidos que se pueden utilizar en combinación con el componente a) para preparar la resina de poliéster modificado se seleccionan entre el grupo que consiste en: ácido isoftálico, ácido orto-ftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido sebácico, ácido itacónico, ácido ciclohexano-dicarboxílico (CHDA), ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido decano-dicarboxílico, ácido azelaico, ácido 5-t-butilisoftálico, ácido láctico, ácido hidroxibutírico, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido salicílico, sus anhídridos de ácido, sus ésteres metílicos, sus isómeros y cualquiera de sus mezclas.

15 Sorprendentemente, se encontró que la solubilidad y la resistencia a la cristalización de resinas basadas en ácido tereftálico (y/o sus derivados) pueden mejorarse significativamente si se incorpora un alcohol difuncional asimétrico (es decir, el componente c) en la resina de poliéster modificado. Por alcohol asimétrico se quiere dar a entender con ello un alcohol que contiene al menos un átomo de carbono tri-sustituido (C') y otro átomo de hidrógeno. Preferiblemente, el componente c) es un alcohol difuncional asimétrico de acuerdo con la fórmula (I) y/o (II):



fórmula (I)

20



fórmula (II)

en donde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  pueden, independientemente uno de otro, ser iguales o diferentes alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$  o un cicloalquilo. Aquí por  $\text{C}_n$  (tal como, por ejemplo,  $\text{C}_{20}$ ) se entiende un total de  $n$  átomos de carbono. Preferiblemente  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  son alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_5$ . Preferiblemente  $\text{R}^2$  es  $-\text{CH}_3$ .

25 Ejemplos de tales alcoholes difuncionales asimétricos son glicoles alifáticos seleccionados del grupo que consiste en 1,2-propilenglicol (PG), 2-metil-1,3-propanodiol (MP-diol), 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol (MPD) y mezclas de los mismos.

30 Preferiblemente el átomo de carbono trisustituido del componente c) está sustituido con un grupo funcional OH secundario. Preferiblemente, alcoholes difuncionales asimétricos sustituidos con un grupo funcional OH secundario de este tipo se seleccionan del grupo que consiste en 1,2-propilenglicol (PG), 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y mezclas de los mismos.

35 Preferiblemente, la resina de poliéster modificado comprende  $\leq 50\%$  en peso de componente c). Preferiblemente, la resina de poliéster modificado comprende  $\geq 15\%$  en peso de componente c). Preferiblemente, la resina de poliéster modificado comprende  $\geq 50\%$  en peso de componente c) en peso del contenido total de alcohol difuncional (es decir, los componentes c) + d)). La ventaja de tener más de componente c) en % en peso que otros dioles difuncionales tal como se describe anteriormente es una solubilidad mejorada de la resina de poliéster en agua y disolvente.

Ejemplos de dioles adecuados para el componente d) distintos del componente c) que pueden utilizarse en combinación con glicoles asimétricos para la preparación de la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención son etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, neopentilglicol-éster hidroxipivalico, triclodecano-dimetanol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, bisfenol A y bisfenol A hidrogenado.

Más sorprendentemente, la solubilidad de resinas de poliéster modificadas basadas en ácido tereftálico (y/o sus derivados) se ha mejorado adicionalmente por la adición de al menos 8% en peso de ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos (componente e) en la composición de resina. La resina de poliéster modificado obtenida no sólo tiene una excelente resistencia a la cristalización, sino también una solubilidad mejorada en términos de mejorar significativamente la miscibilidad y la aceptación de disolvente especialmente hacia hidrocarburos aromáticos tales como disolvente nafta.

Aunque la razón de esta solubilidad mejorada no se entiende claramente, una teoría (a la que no se desea estar ligado) podría ser que la adición de ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos reduce las interacciones del enlace hidrógeno entre las moléculas de resina de poliéster modificado y mejora la miscibilidad entre la resina de poliéster modificado y el medio líquido.

El ácido graso utilizado en la preparación de la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención será generalmente un ácido graso que tiene de C<sub>10</sub> a C<sub>36</sub> átomos de carbono y preferiblemente de C<sub>12</sub> a C<sub>36</sub> átomos de carbono. En general, ácidos grasos mono- o poli-funcionales, tanto saturados como insaturados o sus derivados o mezclas de cualquiera de ellos pueden utilizarse para obtener la resina de poliéster modificado de ácido graso de acuerdo con la invención.

Ejemplos de ácidos grasos alifáticos saturados adecuados incluyen, por ejemplo, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico y ácido esteárico. Ejemplos de ácidos grasos insaturados adecuados incluyen ácido graso de aceite de ricino deshidratado, ácido graso de girasol, ácido linoleico y/o ácido linoléico. Ejemplos de ácidos grasos de aceite naturales útiles son ácido graso de tall oil, ácido graso de aceite de girasol, ácido graso de aceite de maíz, ácido graso de aceite de semilla de algodón, ácido graso de aceite de cacahuete, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de colza, ácido graso de aceite de salvado de arroz, ácido graso de aceite de cártamo y/o ácido graso de aceite de sésamo.

Ejemplo de ácidos grasos poli-funcionales son ácidos grasos di-carboxílicos tales como ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico y ácido hexadecanodioico; ácidos hidroxi-grasos tales como ácidos hidroxiesteárico y ricinoleico, dímeros de ácidos grasos y trímeros de ácidos grasos.

Por derivado de ácido graso se quiere dar a entender un derivado mono- o poli-funcional de los ácidos grasos tales como, por ejemplo, los listados anteriormente, derivados que son, por ejemplo, un éster de ácido graso, cloruro de ácido graso, anhídrido de ácido graso, triglicérido de ácido graso o aductos de Diels-Alder de ácido graso con ácido maleico, ácido acrílico, ácido itacónico o ácido abiético (colofonia). Mezclas de derivados de este tipo entre sí o con ácidos grasos también se consideran derivados de ácidos grasos.

Preferiblemente, la resina de poliéster modificado comprende  $\geq 10\%$  en peso y más preferiblemente  $\geq 15\%$  en peso de componente e). Preferiblemente, la resina de poliéster modificado comprende  $\leq 30\%$  en peso, más preferiblemente  $\leq 25\%$  en peso y lo más preferiblemente  $\leq 20\%$  en peso de componente e).

Se encontró que para evitar la formación de gel durante la síntesis de la resina modificada de acuerdo con la invención, debe añadirse a la composición de poliéster 10% en peso o menos de componentes polifuncionales de tipo f) de ácido o polioles con funcionalidad  $\geq 3$ . La resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención es, pues, una resina de poliéster (ligeramente) ramificada, dado que el componente f) actúa como un agente de ramificación, lo que mejora la solubilidad de la resina de poliéster de la invención en comparación con las resinas de poliéster lineales. Por funcionalidad  $\geq 3$  de componente f) en esta memoria se quiere dar a entender 3 o más grupos funcionales reactivos que pueden formar parte en la reacción de polimerización. Preferiblemente, la funcionalidad del componente f) se selecciona del grupo -OH, -NH<sub>2</sub> y -COOH y mezclas de los mismos; y más preferiblemente de entre el grupo -OH y/o -COOH.

Poliolios adecuados que tienen una funcionalidad  $\geq 3$  (componente f) para la preparación de la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención incluyen, pero no se limitan a trimetilolpropano, trimetiletano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol y mezclas de los mismos.

5 El componente f) también incluye como poliácidos ácido trimelítico, ácido piromelítico y sus anhídridos. Se utilizan preferiblemente ácido trimelítico y/o su anhídrido.

El componente f) también incluye ácidos polifuncionales con funcionalidad total de  $\geq 3$  que contienen también grupos funcionales diferentes. Por ejemplo el componente f) puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido cítrico, ácido tartárico, ácido aspártico, ácido glutámico, ácido sheloico, ácido jalárico y mezclas de los mismos.

10 Preferiblemente, la resina de poliéster modificado comprende  $\leq 8\%$  en peso de componente f). Preferiblemente, la resina de poliéster modificado comprende  $\geq 1\%$ , preferiblemente más de  $3\%$  en peso de componente f). Preferiblemente, el componente f) es  $\leq 30\%$  en peso del contenido total de poliol.

Adicionalmente, también se pueden añadir ácidos mono-funcionales, epoxis mono-funcionales y/o alcoholes mono-funcionales (componente g) para preparar una resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención.

15 Ácidos mono-funcionales adecuados para preparar la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención incluyen, pero no se limitan a ácidos (ciclo)alifáticos y aromáticos (saturados o insaturados) sustituidos, seleccionados de la lista de ácido levulínico, ácido abiético (colofonia), ácido t-butil-benzoico, ácido benzoico o ácido cinámico u otros ácidos aromáticos sustituidos, saturados o insaturados, y mezclas de los mismos. Por (ciclo)alifático en esta memoria se quiere dar a entender alifático y/o cicloalifático.

20 Epoxis mono-funcionales adecuados para preparar la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención incluyen, pero no se limitan a ácido neodecanoico, éster 1,2-epoxipropílico, 1,2-epoxi-3-fenoxipropano y mezclas de los mismos.

Glicoles mono-funcionales adecuados para preparar la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención incluyen, pero no se limitan a 2-etilhexanol, octanol, nonanol, alcoholes cáprico, mistirílico, cetílico e isoestearílico y sus mezclas.

25 Preferiblemente, la resina de poliéster modificado comprende  $\leq 20\%$  en peso, más preferiblemente  $\leq 15\%$  en peso y lo más preferiblemente  $\leq 10\%$  en peso de componente g).

30 La resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención puede ser producida por reacción de policondensación en una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación que comprende una o múltiples etapas de reacción. Preferiblemente, la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención se prepara por reacción de policondensación de síntesis a granel.

35 La reacción de policondensación de al menos los componentes a) a g) tiene lugar preferiblemente bajo una atmósfera de nitrógeno a temperaturas en un intervalo típicamente de 180 a 260 °C. Se pueden añadir como aditivos catalizadores tales como óxido de dibutil-estaño, dihidróxido de butil-cloro-estaño, ácido butil-estanoico o tetrabutoxititanato, y antioxidantes tales como ácido fosforoso, fosfito de trisnionilfenilo o fosfito de trifenilo. Durante la reacción el agua se libera y se separa preferiblemente mediante destilación. El grado deseado de esterificación se puede lograr mediante la aplicación de la destilación azeotrópica y/o destilación al vacío.

40 Los resultados de la reacción en una resina de poliéster modificado que posteriormente se puede disolver, dispersar o emulsionar por cualquier medio de mezcla en un medio líquido de modo que se obtenga el contenido en sólidos deseado. El medio líquido se puede añadir inmediatamente después de la síntesis de la resina de poliéster modificado.

45 Preferiblemente, la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención es sustancialmente soluble en el medio líquido, ya sea un disolvente orgánico (aceite crudo o de base biológica) o una mezcla de disolventes orgánicos, agua, mezcla de agua, agente de neutralización y/o co-disolvente orgánico. Por sustancialmente soluble en esta memoria se quiere dar a entender que la disolución de la resina de acuerdo con la invención es visiblemente clara/transparente. Por disolvente orgánico de base biológica en esta memoria se quiere dar a entender un



disolvente que se compone, en su totalidad o en parte significativa, de productos biológicos o materiales agrícolas domésticos renovables (incluyendo plantas, animales y materiales marinos) o de materiales forestales.

5 Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados que pueden utilizarse incluyen disolventes de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, el disolvente de los tipos 'nafta'), N-metilpirrolidona, xileno, propilenglicol-monometiléter, éster dibásico, isoforona, ésteres de glicoléteres tales como, por ejemplo, acetato de metoxipropilo o acetato de glicol de etilen-propilenglicol; etoxipropionato de etilo, glicoléteres tales como butilglicol y/o sus equivalentes de base biológica y cualquier mezcla de los mismos.

Preferiblemente se utilizan hidrocarburos aromáticos, glicoles, éteres y/o ésteres para disolver la resina de poliéster modificado de la invención.

10 Cuando la resina de poliéster modificado se disuelve en un medio acuoso, habitualmente también se disuelve un agente de neutralización en el medio acuoso. Agentes de neutralización adecuados cuando la resina de poliéster modificado se disuelve en agua incluyen, pero no se limitan a dimetil-etanol-amina (DMEA), trietil-amina (TEA), aminometil-propanol y tributil-amina. Butilglicol se utiliza habitualmente como co-disolvente.

15 También se pueden utilizar mezclas de disolvente orgánico y agua para dispersar la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención.

20 Composiciones de revestimiento que comprenden una resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención se curan preferiblemente con un componente de reticulación tal como un catalizador de reticulación, un iniciador de la reticulación o al menos un agente de reticulación que reacciona con los grupos funcionales de la resina de poliéster modificado o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, las composiciones de revestimiento que comprenden la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención se curan con un componente de reticulación seleccionado de entre el grupo que consiste en agente de reticulación, catalizador de reticulación, iniciador de la reticulación y mezclas de los mismos.

Ejemplos de catalizadores de reticulación adecuados son cobalto, manganeso, zinc, hierro y sales de zirconio o cualquier mezcla de los mismos.

25 Ejemplos de iniciadores de la reticulación adecuados son peróxido de metil-etil-cetona, peroxibenzoato de butilo terciario, peróxido de benzoilo o peroxiacetales.

30 Ejemplos de agentes de reticulación adecuados incluyen compuestos que contienen grupos epoxi, compuestos que contienen grupos amino, los compuestos que contienen grupos isocianato, compuestos que contienen grupos fenoxi, compuestos que contienen éster de epoxifosfato, una resina fenólica y/o grupos de hidroxialquilamida o mezcla de cualquiera de ellos. El agente de reticulación se puede seleccionar dependiendo del uso deseado.

35 Ejemplos de compuestos adecuados que contienen grupos epoxi son resinas epoxídicas de bisfenol A (por ejemplo Epikote 828 (TM), Epikote 1001 (TM) y Epikote 1004 (TM) de Shell), compuestos epoxi de bisfenol A hidrogenado, compuestos epoxi alifáticos, resinas alquídicas epoxidadas, aceites epoxidados (por ejemplo aceite de linaza o aceite de soja epoxidado), boratos epoxidados e isocianurato de triglicidilo. Preferiblemente, una resina epoxídica de bisfenol A tal como, por ejemplo, diglicidil-éter de bisfenol-A y/u oligómeros de los mismos, se utiliza como un agente de reticulación que contiene un grupo epoxi.

Ejemplos de agentes de reticulación de resina amínica adecuados son resinas de benzoguanamina, melamina y urea-formaldehído.

Ejemplos de agentes de reticulación fenólicos adecuados son resinas de novolaca, resoles y bisfenol A.

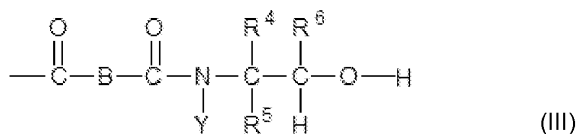
40 Ejemplos de agentes de reticulación adecuados que contienen grupos isocianato (bloqueados) son diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isofoforona (IPDI), diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), isocianato de 3,4-isocianatometil-1-metil-ciclohexilo (IMCI) y sus dímeros y trímeros. Preferiblemente, estos agentes de reticulación están bloqueados.

Ejemplos adecuados de compuestos de  $\beta$ -hidroxialquilamida disponibles en el comercio son, por ejemplo,

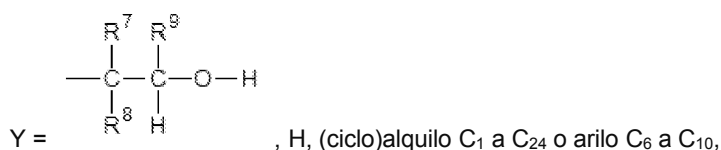
N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxietil)-adipamida (Primid XL-552 de EMS-Chemie AG) y N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxipropil)-adipamida (Primid QM 1260 de EMS-Chemie AG).

Otro ejemplo de una β-hidroxiálquilamida adecuada es una poliésteramida modificada ramificada que comprende al menos dos grupos de acuerdo con la fórmula (III):

5



en la que



10

B = arilo C<sub>2</sub> a C<sub>24</sub> opcionalmente sustituido o radical (ciclo)alquilo alifático y R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>9</sup>, independientemente uno de otro, pueden ser iguales o diferentes, H, radical arilo C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> y/o (ciclo)alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>.

Un acelerador de la reacción se puede utilizar habitualmente para mejorar el proceso de curado. El acelerador se puede añadir a la resina al final del proceso de policondensación o durante o después de haber disuelto la resina. Habitualmente, el acelerador líquido o la disolución de acelerador se añade a la composición de revestimiento que comprende la resina de poliéster modificado.

15

Aceleradores adecuados para el curado ácido-epoxi se describen por Madec et al. en 'Kinetics and Mechanisms of Polyesterifications', Advances in Polymer Science, 182-198 (1985). Ejemplos de clases adecuadas incluyen N-dialquilamino-piridinas, aminas terciarias, imidazoles, guanidinas, aminas cíclicas, sales de amonio cuaternario y de fosfonio y aceleradores de aminas latentes. Los aceleradores pueden estar bloqueados si así se desea.

20

Ejemplos de aceleradores adecuados para el curado de una resina de poliéster OH-funcional modificada y una resina amino como un agente de reticulación incluyen ácidos fuertes tales como ácidos sulfónicos, mono- y di-alquil-fosfato ácido, fosfato de butilo y maleato de butilo.

Ácidos sulfónicos adecuados incluyen, por ejemplo, ácido paratolueno-sulfónico, ácido metano-sulfónico, ácido nonil-benceno-sulfónico, ácido dinonil-naftaleno-disulfónico, ácido dodecil-benceno-sulfónico y ácido dodecil-sulfónico.

25

Aceleradores adecuados para el curado de una resina de poliéster OH-funcional modificada y un agente de reticulación basado en isocianato incluyen, por ejemplo, dilaureato de dibutil-estaño y octoato de zinc.

Si en la reacción de curado están presentes cualesquiera aceleradores, éstos están generalmente presentes en cantidades de 0 a 5% en peso respecto a la resina de poliéster modificado.

30

De acuerdo con una realización de la invención, la resina de poliéster modificado se dispersa en un medio líquido a una concentración de a lo sumo 65% en peso, preferiblemente a lo sumo 60% en peso de resina (contenido en sólidos), que opcionalmente tiene las siguientes propiedades:

- la resina de poliéster modificado no se separa en fases de la dispersión;
- la dispersión es clara tal como se visualiza por el ojo;
- la dispersión no contiene material cristalino.

35

Preferiblemente, las propiedades anteriores también están presentes después de al menos 30 días de almacenamiento a temperatura ambiente.

De acuerdo con una realización de la invención, se proporciona también un aglutinante que comprende al menos una resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención, opcionalmente mezclada con uno o más de una resina polimérica adicional.

5 De acuerdo con una realización de la invención, también se proporciona una composición de revestimiento que comprende una resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención, que comprende, adicionalmente, también al menos un componente de reticulación separado, capaz de **[reaction with the functional groups of the modified polyester resin. With separate** reaccionar con los grupos funcionales de la resina de poliéster modificado. Por] componente de reticulación [separado] se quiere dar a entender que el componente de reticulación es químicamente distinto de la resina de poliéster modificado. Está dentro del alcance de la invención utilizar al  
10 menos una resina y al menos un componente de reticulación en la composición de revestimiento.

Las propiedades del revestimiento final (después del curado de la composición de revestimiento) dependen mucho de la elección de las resinas de poliéster modificadas y del componente de reticulación.

15 La composición de revestimiento de acuerdo con la invención puede ser 100% sólida o basada en agua o basada en disolvente, dependiendo del medio líquido que porta la resina de poliéster modificado de la invención. Preferiblemente, la composición de revestimiento se basa en agua o se basa en disolvente.

En una realización preferida de acuerdo con la invención, se proporciona una composición de revestimiento, que comprende:

- i) 50 a 99% en peso de al menos una resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención; y
- 20 ii) 1 a 50% en peso de un componente de reticulación seleccionado del grupo que consiste en un agente de reticulación, un catalizador de reticulación, un iniciador de la reticulación y mezclas de los mismos.

Más preferiblemente el componente i) + ii) = 100% en peso de la composición de revestimiento total.

25 La composición de la invención se puede combinar con una o más de una resina polimérica adicional. La combinación puede ser por mezcladura, o una preparación in situ. La combinación por mezcladura puede ser por simple mezcladura con agitación o por reunión de los componentes por un proceso de mezcladura en línea.

Estas resinas poliméricas adicionales pueden tener una distribución del tamaño de partícula monomodal o bimodal y pueden ser un polímero de una sola fase, de múltiples fases, de siembra o de oligómero soportado, o se pueden preparar por un procedimiento de alimentación de potencia. Estas resinas poliméricas adicionales pueden ser auto-reticulantes o pre-reticuladas.

30 Estas resinas poliméricas adicionales pueden ser polímeros de vinilo, polímeros alquídicos, poliésteres, polímeros epoxi, polímero que contiene flúor u otro poliuretano y/o híbridos de cualquiera de los polímeros anteriores tales como de poliuretano/acrílicos y uralquídicos.

En otra realización preferida de acuerdo con la invención, también se proporciona una composición de revestimiento, que comprende:

- 35 i) 20 a 98% en peso de al menos una resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención;
- ii) 1 a 50% en peso de un componente reticulante seleccionado del grupo que consiste en un agente de reticulación, un catalizador de reticulación, un iniciador de la reticulación y mezclas de los mismos; y
- iii) 1 a 79% en peso de un medio líquido.

40 Más preferiblemente los componentes i) + ii) + iii) = 100% en peso de la composición de revestimiento total.

45 La composición de revestimiento de acuerdo con la invención puede incluir, adicionalmente, diversos aditivos que incluyen ingredientes convencionales tales como pigmentos, colorantes, agentes humectantes, dispersantes y estabilizantes (habitualmente tensioactivos o emulsionantes), agentes de control de la reología, agentes promotores del flujo, extendedores, agentes antiespumantes, plastificantes, espesantes, estabilizadores de calor, agentes de nivelación, agentes anti-craterización, cargas, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de UV, antioxidantes, co-disolventes orgánicos, agentes humectantes, fungicidas, bactericidas, agentes anticongelantes, coalescentes, ceras y similares, introducidos en cualquier etapa del proceso de producción o posteriormente. Es posible incluir una

cantidad de óxido de antimonio en la composición de revestimiento para mejorar las propiedades retardantes del fuego.

5 De acuerdo con la invención se proporciona, además, un método de revestimiento de las superficies de un sustrato utilizando una composición de revestimiento de acuerdo con la invención. Las composiciones, una vez aplicadas, pueden dejarse secar de forma natural a temperatura ambiente, o el proceso de secado se puede acelerar mediante calor.

10 La composición de revestimiento de la invención se puede aplicar a una diversidad de sustratos incluyendo madera, cartón, metales, piedra, hormigón, vidrio, tela, cuero, papel, plástico, espuma y similares, por cualquier método convencional, incluyendo cepillado, inmersión, revestimiento en flujo, pulverización, impresión flexográfica, impresión en huecograbado, cualesquiera otros métodos de aplicación de las artes gráficas, y similares. El medio líquido se separa por secado natural o mediante secado acelerado (aplicando calor) para formar un revestimiento.

La invención también se refiere a un sustrato, total o parcialmente revestido con un revestimiento obtenible mediante el procedimiento descrito anteriormente.

15 Por consiguiente, en una realización adicional de la invención, se proporciona un revestimiento o una película polimérica obtenida a partir de una composición de revestimiento de acuerdo con la invención aplicado sobre un sustrato.

20 El revestimiento de acuerdo con la invención se puede utilizar para aplicaciones termoendurecibles. Por termoendurecible en esta memoria se quiere dar a entender que el revestimiento se endurece o fragua (es decir, se cura) cuando se aplica calor, reacción química o irradiación y que, una vez fraguado, no se puede volver a ablandar o fundir por re-calentamiento debido a que las cadenas de polímero forman una red tridimensional.

La composición de la presente invención puede utilizarse, por ejemplo, apropiadamente formulada si es necesario, para la provisión de películas, incluyendo, entre otros, pulimentos, barnices, lacas o pinturas. La composición de la presente invención también se puede utilizar para la provisión de tintas o adhesivos.

25 Si se añade, el disolvente orgánico se añade preferiblemente durante la preparación de la pintura u otras formulaciones arriba mencionadas.

30 Revestimientos de bobinas se pueden obtener a través de procedimientos conocidos comúnmente tal como se describe, por ejemplo, en 'Coil Coatings' por Joseph E. Gaske (Federation of Societies for Coatings Technology, febrero de 1987, págs. 7-19). Revestimientos de latas pueden obtenerse a través de procedimientos del tipo descrito en, por ejemplo, 'Organic Coatings-Science and Technology, Volumen 2: Applications, Properties and Performance' por Z. W. Wicks et al. (Wiley-Interscience, 1994, págs. 284-290).

35 Las condiciones de curado y aditivos se pueden seleccionar dependiendo de la temperatura pico del metal deseado (PMT), de la aplicación deseada y de la naturaleza y espesor del sustrato. Para hornos de serpentín convencionales el tiempo de curado será generalmente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 70 segundos a temperaturas desde 250 hasta 400 °C y una PMT de 204 a 249 °C. Para revestimientos de latas el tiempo de curado se encuentra generalmente entre unos pocos segundos y decenas de minutos a temperaturas de 100 a 220 °C. También se puede utilizar radiación de infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo (IR) y ultravioleta (UV) para curar aplicaciones tanto de latas como de bobinas.

Sustratos adecuados incluyen, por ejemplo, acero, acero estañado, acero cromado y sustratos de aluminio.

40 Los revestimientos de bobinas de acuerdo con la invención son adecuados para su uso como imprimación como capa de respaldo y como capa superior y, por ejemplo, se pueden utilizar como revestimientos para equipos doméstica tales como frigoríficos, congeladores, hornos de microondas, hornos y calderas.

45 Los revestimientos de latas de acuerdo con la invención son adecuados para su uso como revestimientos interiores y exteriores de latas y se pueden utilizar, por ejemplo, como revestimientos para latas de cerveza, latas de otras bebidas, latas de aerosol, extremos de latas, tubos, bidones, cajas de cigarrillos y latas de alimentos tales como latas de pescado. Se pueden utilizar en composiciones pigmentadas o en no pigmentadas.

El uso del revestimiento exterior es importante, principalmente desde un punto de vista decorativo, para dar al sustrato un aspecto vendible. Protege al metal frente a la corrosión y el revestimiento también sirve como una etiqueta.

5 El revestimiento interior está destinado principalmente, por una parte, para proteger el contenido de la lata frente a las influencias del metal y, por otra, para proteger al metal frente al contenido de la lata.

La invención se explicará con referencia a los ejemplos siguientes, no limitativos. A menos que se especifique de otro modo, todas las partes, porcentajes y relaciones son sobre una base en peso. El término comparativo (C) significa que no es de acuerdo con la invención.

10 Parámetros adecuados para definir la solubilidad de la resina de poliéster modificado de acuerdo con la invención en diversos medios líquidos son la tendencia a la cristalización y la concentración crítica de miscibilidad. Ambos parámetros se determinaron mediante la visualización de la claridad de la disolución de resina de poliéster modificado.

15 En los experimentos presentados en esta memoria presente documento una disolución clara y transparente significa buena solubilidad de la resina en el correspondiente disolvente y la ausencia de cristalización; y una disolución turbia significa una solubilidad deficiente de la resina.

Por tendencia a la cristalización de una resina de poliéster modificado en disolución se entiende en esta memoria la tendencia de la resina de poliéster modificado a separarse por cristalización de la disolución a la temperatura dada después de un período de tiempo dado.

20 La concentración crítica de miscibilidad de una resina de poliéster modificado en disolución es el contenido de sólidos en % en peso a temperatura ambiente, en el que la resina mezclada con el medio líquido todavía da una disolución transparente, sin ningún signo de separación de fases o de cualquier otra falta de homogeneidad. Por temperatura ambiente en esta memoria se quiere dar a entender una temperatura en el intervalo de 10 a 30 °C y más preferiblemente de 17 a 23 °C.

25 Preferiblemente, la concentración de miscibilidad crítica de una resina de poliéster modificado en disolución es a lo sumo 65% en peso y más preferiblemente a lo sumo 60% en peso, según se determina por visualización, de manera que la resina de poliéster de acuerdo con la invención mezclada con el medio líquido todavía da una disolución clara. La ventaja de tener una concentración de miscibilidad crítica de este tipo es, por ejemplo, que el poliéster modificado disuelto tiene una viscosidad viable que es lo suficientemente baja como para garantizar un transporte óptimo de la resina disuelta. Por esta razón, desde el punto de vista logístico, la forma de suministro  
30 (almacenamiento) preferida de las resinas de poliéster de acuerdo con la invención está en una disolución que tiene 60% ± 5% de contenido en sólidos. Además, es importante que estas disoluciones de resina sean estables a esta concentración.

35 Para que una resina se disuelva en un medio líquido, las moléculas del medio líquido deben superar la pegajosidad intermolecular en la resina y encontrar su camino para penetrar entre y alrededor de las moléculas de la resina. Al mismo tiempo, las moléculas del medio líquido por sí mismas deben ser separadas una de otra por las moléculas de la resina. Esto se logra mejor cuando las atracciones entre las moléculas de ambos componentes son similares. Si las atracciones son lo suficientemente diferentes, las moléculas fuertemente atraídas se pegarán entre sí, con exclusión de las moléculas débilmente atraídas, y resultará una inmiscibilidad (incapacidad de ser mezclado).  
40 Generalmente, si se produjeron una inmiscibilidad o cristalización, la disolución se volvió turbia o se observó una separación de fases. Resinas que dan una solución clara con un bajo contenido en sólidos tienen una mejor aceptación del medio líquido (cuanto menor sea el contenido en sólidos de la resina, tanto mejor será miscibilidad con el medio líquido).

#### Ejemplo 1

45 (96,7 g) de glicerol, (172,7g) de 1,2-propilenglicol, (578,5 g) de ácido tereftálico, (56,1 g) de etilenglicol, (236,4 g) de ácido graso de soja y (1,0 g) de ácido butil-estannoico (catalizador) se calentaron en un matraz de reacción de vidrio con un agitador mecánico, un termómetro y una columna de destilación bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó lentamente hasta 230 °C al tiempo que el agua se separaba por destilación. Cuando se detuvo la destilación de agua, la mezcla de reacción se enfrió a 210 °C y se aplicó una presión de 50 mm de Hg hasta que el

## ES 2 570 972 T3

índice de acidez era menor que 7. A continuación, la resina de poliéster modificado se enfrió hasta 180 °C y se añadieron (330 g) de disolvente nafta 150 para obtener una mezcla homogénea. La resina de poliéster modificado obtenida tenía un índice de acidez de 1,0 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 71 mg de KOH/g, un Mn de 2.277 g/mol, un Mw de 10.884 g/mol y una Tg de 3 °C. El contenido final en sólidos de la mezcla era 74,9%.

- 5 Después de 24 horas de enfriamiento a una temperatura de 20 +/- 3 °C, se obtuvo una disolución clara, amarilla y altamente viscosa (A1).

En un frasco de vidrio (100 g) la disolución A1 se diluyó adicionalmente con disolvente nafta 150 (disponible de Exxon) a temperatura ambiente. Se obtuvo una concentración crítica de miscibilidad de un contenido en sólidos de 31,5%.

- 10 En otro frasco de vidrio (100 g) de la disolución A1 se diluyeron con disolvente nafta 150 hasta que el contenido en sólidos era 56,7%. La disolución se mantuvo durante 30 días a temperatura ambiente. Después de este periodo, la disolución era todavía clara sin evidencia visual alguna de cristalización.

### Ejemplo 2

- 15 El Ejemplo 2 se preparó de acuerdo con el proceso del ejemplo 1, pero utilizando en su lugar los siguientes componentes: (32,4 g) de glicerol, (249,5 g) de 1,2-propilenglicol, (345,5 g) de ácido tereftálico, (315,9 g) de ácido isoftálico, (93,1 g) de ácido 12-hidroxiesteárico, (112,5 g) de 1,4-ciclohexanodimetanol y (1,0 g) de ácido butil-estanoico.

- 20 La resina de poliéster modificado obtenida tenía un índice de acidez de 2,4 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 45,4 mg de KOH/g, un Mn de 4.283 g/mol, un Mw de 12.303 g/mol y una Tg de 40,1 °C. El contenido final en sólidos de la mezcla era 75,0%.

Después de 24 horas de enfriamiento a una temperatura de 20 +/- 3 °C se obtuvo una disolución clara, amarilla y altamente viscosa (A2).

En un frasco de vidrio (100 g) de la disolución A2 se diluyeron adicionalmente con disolvente nafta 150 a temperatura ambiente. Se obtuvo una concentración crítica de miscibilidad de un contenido en sólidos de 46,3%.

- 25 En otro frasco de vidrio (100 g) de la disolución A2 se diluyeron con disolvente nafta 150 hasta un contenido en sólidos de 60,7%. La disolución se mantuvo durante 30 días a temperatura ambiente. Después de este periodo, la disolución era todavía clara sin evidencia visual alguna de cristalización.

### Ejemplo 3

- 30 El Ejemplo 3 se preparó de acuerdo con el proceso del ejemplo 1, pero utilizando en su lugar los siguientes componentes: (372,0 g) de 1,2-propilenglicol, (526,0 g) de ácido tereftálico, (1,5 g) de trimetilol-propano, (175,4 g) de ácido isoftálico, (82,3 g) de ácido graso dímero (Pripol 1017 disponible de Uniquema) y (1,0 g) de ácido butil-estanoico.

- 35 La resina de poliéster modificado obtenida tenía un índice de acidez de 5,2 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 18,4 mg de KOH/g, un Mn de 4.336 g/mol, un Mw de 9.968 g/mol y una Tg de 53,6 °C. El contenido final en sólidos de la mezcla era 75,0%.

Después de 24 horas de enfriamiento a una temperatura de 20 +/- 3 °C se obtuvo una disolución clara, parda clara y altamente viscosa (A3).

En un frasco de vidrio (100 g) de la disolución A3 se diluyeron adicionalmente con disolvente nafta 150 a temperatura ambiente. Se obtuvo una concentración crítica de miscibilidad de un contenido en sólidos de 42,9%.

En otro frasco de vidrio (100 g) de la disolución A3 se diluyeron con disolvente nafta 150 hasta un contenido en sólidos de 60,1%. La disolución se mantuvo durante 30 días a temperatura ambiente. Después de este periodo, la disolución era todavía clara sin evidencia visual alguna de cristalización.

#### Ejemplo 4

- 5 El Ejemplo 4 se preparó de acuerdo con el proceso del ejemplo 1, pero utilizando en su lugar los siguientes componentes: (400,1 g) de 2-metil-1,3-propanodiol, (497,6 g) de ácido tereftálico, (1,5 g) de trimetilol-propano, (166,0 g) de ácido isoftálico, (84,0 g) de ácido graso dímero (Pripol 1017) y (1,0 g) de ácido butil-estanoico.

10 La resina de poliéster modificado obtenida tenía un índice de acidez de 3,2 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 16,8 mg de KOH/g, un Mn de 5.290 g/mol, un Mw de 16.300 g/mol y una Tg de 29,3 °C. El contenido final en sólidos de la mezcla es 75,1%.

Después de 24 horas de enfriamiento a una temperatura de 20 +/- 3 °C se obtuvo una disolución clara, amarilla y altamente viscosa (A4).

En un frasco de vidrio (100 g) de la disolución A4 se diluyeron adicionalmente con disolvente nafta 150 a temperatura ambiente. Se obtuvo una concentración crítica de miscibilidad de un contenido en sólidos de 45,0%.

- 15 En otro frasco de vidrio (100 g) de la disolución A4 se diluyeron con disolvente nafta 150 hasta un contenido en sólidos de 60,9%. La disolución se mantuvo durante 30 días a temperatura ambiente. Después de este periodo, la disolución era todavía clara sin evidencia visual alguna de cristalización.

#### Ejemplo comparativo 1

- 20 El Ejemplo comparativo 1 se preparó de acuerdo con el proceso del ejemplo 1, pero utilizando en su lugar los siguientes componentes: (394,0 g) de 1,2-propilenglicol, (580,2 g) de ácido tereftálico, (193,4 g) de ácido isoftálico y (1,0 g) de ácido butil-estanoico.

La resina de poliéster modificado obtenida tenía un índice de acidez de 6,2 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 17,4 mg de KOH/g, un Mn de 3.727 g/mol, un Mw de 8.257 g/mol y una Tg de 69,3 °C. El contenido final en sólidos de la disolución era 74,7%.

- 25 Después de 24 horas de enfriamiento a una temperatura de 20 +/- 3 °C se obtuvo una disolución clara, ligeramente amarilla y altamente viscosa (C1).

30 En un frasco de vidrio (100 g) de la disolución C1 se diluyeron adicionalmente con disolvente nafta 150 a temperatura ambiente. Se obtuvo una concentración crítica de miscibilidad de un contenido en sólidos de 66,7%. La disolución de resina resultante era muy viscosa, de modo que se necesitaba una dilución adicional para obtener una viscosidad viable.

La separación de fases se produjo a un contenido en sólidos de 60% debido a la mala miscibilidad de la resina de poliéster modificado en el medio líquido.

#### Ejemplo comparativo 2

- 35 El Ejemplo comparativo 2 se preparó de acuerdo con el proceso del ejemplo 1, pero utilizando en su lugar los siguientes componentes: (427,6 g) de 2-metil-1,3-propanodiol, (548,0 g) de ácido tereftálico, (182,7 g) de ácido isoftálico y (1,0 g) de ácido butil-estanoico.

La resina de poliéster modificado obtenida tenía un índice de acidez de 4,2 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 19,2 mg de KOH/g, un Mn de 5.080 g/mol, un Mw de 16.800 g/mol y una Tg de 45 °C. El contenido final en sólidos de la disolución era 75,2%.

Después de 24 horas de enfriamiento a una temperatura de 20 +/- 3 °C se obtuvo una disolución blanca, nebulosa y altamente viscosa (C2). La dilución adicional con disolvente nafta 150 hasta un contenido en sólidos de 60% resultó en la separación de fases de la disolución.

### Ejemplo comparativo 3

- 5 El Ejemplo comparativo 3 se preparó de acuerdo con el proceso del ejemplo 1, pero utilizando en su lugar los siguientes componentes: (462,9 g) de neopentilglicol, (514,2 g) de ácido tereftálico, (171,4 g) de ácido isoftálico y (1,0 g) de ácido butil-estannoico.

10 La resina de poliéster modificado obtenida tenía un índice de acidez de 4,5 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 17,5 mg de KOH/g, un Mn de 4.576 g/mol, un Mw de 10.476 g/mol y una Tg de 60,1 °C. El contenido final en sólidos de la disolución era 75,1%.

Después de 24 horas de enfriamiento a una temperatura de 20 +/- 3 °C se obtuvo una sustancia cerosa sólida blanca (C3). Debido a la alta tendencia a la cristalización, la dilución adicional de C3 hasta un contenido en sólidos de 60% con disolvente nafta 150 a temperatura ambiente no tenía efecto alguno (la resina mantuvo su consistencia cerosa).

### Ejemplo comparativo 4

- 15 El ejemplo comparativo 4 se preparó de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, pero utilizando en su lugar los siguientes componentes: (431,9 g) de neopentilglicol, (472,5 g) de ácido tereftálico, (157,5 g) ácido isoftálico, (80,1 g) de ácido graso dímero (PRIPOL 1017) y (1,0 g) de ácido butil-estannoico. La resina de poliéster obtenida tenía un índice de acidez de 3,8 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 18,6 mg de KOH/g, un Mn de 4.297 g/mol, un Mw de 11.568 g/mol y una Tg de 44,1 °C. El contenido en sólidos final de la resina era de 75,1%.

- 20 Después de 24 horas de enfriamiento a una temperatura de 20 +/- 3 °C se obtuvo una sustancia cerosa sólida blanca (C4). Debido a la alta tendencia a la cristalización, una dilución adicional de C4 hasta un contenido en sólidos de 60% con el disolvente nafta 150 a temperatura ambiente no tuvo efecto alguno (la resina mantuvo su consistencia cerosa)

### Ejemplo comparativo 5

- 25 Los Ejemplos comparativos 5 a 7 descritos a continuación son modificaciones del ejemplo 1 con 5% de D del documento US 5055548 (véase el proceso descrito en el ejemplo 1 y la formulación 5% de D en la Tabla I). En estos ejemplos comparativos se varió la cantidad de TPA, mientras que la cantidad de agente de ramificación se mantuvo mayor que 10% en peso. Ácido graso dímero diácido 1595 se reemplazó por otro ácido graso dímero, a saber, Pripol 1017 (dado que el diácido 1595 no estaba comercialmente disponible en Europa). Este cambio no afectó a la solubilidad de la resina de poliéster, ya que se espera que cualquier tipo de ácido graso arriba descrito en una cantidad de acuerdo con la invención dé las propiedades de solubilidad deseadas.

35 Resina de poliéster con una constante alquídica  $K = 1,010$  que contiene (260 g) de trimetilol-propano, (100,0 g) de ácido tereftálico, (200 g) de anhídrido de ácido ftálico, (56,2 g) de ácido graso dímero (Pripol 1017), (461,5 g) de ácido graso de aceite de girasol, (1,0 g) de ácido butil-estannoico y (30 g) de xileno se preparó mediante destilación azeotrópica. Las materias primas se cargaron en un matraz de reacción de vidrio de 1 L con un agitador mecánico, un termómetro, una trampa Dean-Stark y un condensador de agua fría, en una atmósfera de nitrógeno. Siguiendo el proceso de reacción del documento US 5055548, la mezcla se calentó hasta 175 °C bajo nitrógeno y la temperatura se elevó 10 °C cada 30 minutos hasta que se alcanzó la temperatura de reacción de 240 °C. Se pretendió que la temperatura se mantuviera hasta que la resina alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 10 mg de KOH/g.

- 40 La temperatura de reacción de 240 °C se alcanzó en 3 h y 15 min y el agua se separó por destilación.

30 minutos más tarde, la viscosidad de la resina comenzó drásticamente a aumentar y la resina se convirtió en gel. La resina gelificada ya no era soluble.

### Ejemplo comparativo 6



5 Resina con una constante alquídica  $K = 1,008$  que contiene (258,4 g) de trimetilol-propano, (161,6 g) de ácido tereftálico, (145,4 g) de anhídrido de ácido ftálico, (57,8 g) de ácido graso dímero (Pripol 1017), (462,8 g) de ácido graso de aceite de girasol, (1,0 g) de ácido butil-estannico y (30 g) de xileno se preparó mediante destilación azeotrópica. Las materias primas se cargaron en un matraz de reacción de vidrio de 1 L con un agitador mecánico, un termómetro, una trampa Dean-Stark y un condensador de agua fría, en una atmósfera de nitrógeno. Siguiendo el proceso de reacción del documento US 5055548, la mezcla se calentó hasta 175 °C bajo nitrógeno y la temperatura se elevó 10 °C cada 30 minutos hasta que se alcanzó la temperatura de reacción de 240 °C. Se pretendió que la temperatura se mantuviera hasta que la resina alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 10 mg de KOH/g.

10 La temperatura de reacción de 240 °C se alcanzó en 3 h y 15 min y el agua se separó por destilación. Después de 3 h a 240 °C, las resinas parecían volverse claras, a pesar de que en el vidrio del matraz había todavía cristales de TPA que no había reaccionado y se midió un índice de acidez de 41,8 mg de KOH/g. Un cuarto de hora más tarde, la viscosidad de la resina obtenida comenzó drásticamente a aumentar y la resina se convirtió en un gel. La resina gelificada ya no era soluble.

#### Ejemplo comparativo 7

15 Resina con una constante alquídica  $K = 1,008$  que contiene (257,7 g) de trimetilol-propano, (326,7 g) de ácido tereftálico, (57,6 g) de ácido graso dímero (Pripol 1017), (461,7 g) de ácido graso de aceite de girasol, (1,0 g) de ácido butil-estannico y (30 g) de xileno se preparó mediante destilación azeotrópica. Las materias primas se cargaron en un matraz de reacción de vidrio de 1 L con un agitador mecánico, un termómetro, una trampa Dean-Stark y un condensador de agua fría, en una atmósfera de nitrógeno. Siguiendo el proceso de reacción del documento US 5055548, la mezcla se calentó hasta 175 °C bajo nitrógeno y la temperatura se elevó 10 °C cada 30 minutos hasta que se alcanzó la temperatura de reacción de 240 °C. Se pretendió que la temperatura se mantuviera hasta que la resina alcanzó un índice de acidez de aproximadamente 10 mg de KOH/g.

25 La temperatura de reacción de 240 °C se alcanzó en 3 h y 15 min y el agua (15,0 g) se separó por destilación. Después de 9 h a 240 °C, se destilaron (36 g) de agua, las resinas no parecían volverse claras, y en el vidrio del matraz había todavía cristales de TPA que no había reaccionado. La viscosidad de la resina obtenida comenzó drásticamente a aumentar y la resina se convirtió en un gel. La resina gelificada ya no era soluble.

#### Ejemplo comparativo 8 (reproducción del Ejemplo H del documento US 5168028)

30 (370,5 g) de 1,2-propilenglicol, (161,1 g) de ácido tereftálico, (238,7 g) de anhídrido maleico, (140,2 g) de anhídrido de ácido trimelítico y (207,2 g) de ácido esteárico se calentaron en un matraz de reacción de vidrio con un agitador mecánico, un termómetro y una columna de destilación en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó lentamente hasta 210 °C, al tiempo que el agua se separaba por destilación. La intención era mantener la mezcla durante 7 h a 210 °C, tal como se describía en el documento US 5168028. Sin embargo, después de 4 h a 210 °C, la resina se convirtió en un gel. La resina gelificada ya no era soluble.

#### Ejemplo comparativo 9 (reproducción del Ejemplo M del documento US 5168028)

35 (346,0 g) de 1,2-propilenglicol, (226,6 g) de ácido tereftálico, (133,8 g) de anhídrido maleico, (218,4 g) de anhídrido de ácido trimelítico y (193,8 g) de ácido esteárico se calentaron en un matraz de reacción de vidrio con un agitador mecánico, un termómetro y una columna de destilación en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó lentamente hasta 210 °C, al tiempo que el agua se separaba por destilación. La intención era mantener la mezcla durante 7 h a 210 °C tal como se describía en el documento US 5168028. Sin embargo, después de 7 h a 210 °C, menos de 50% del agua de reacción se separó por destilación y la resina obtenida era blanca debido a la gran cantidad de ácido tereftálico libre (sin reaccionar).

45 Los ejemplos anteriores demuestran que las desventajas de las resinas de poliéster modificado ricas en ácido tereftálico arriba comentadas, es decir, la mala solubilidad en el medio de reacción durante la síntesis del poliéster, la tendencia de cristalización y la deficiente solubilidad, fueron superadas por la resina de poliéster modificado de la invención (véanse las Tablas 1 y 2 que figuran a continuación). Los ejemplos también han demostrado que el uso de 10% en peso o menos de compuesto f) que tiene una funcionalidad  $\geq 3$  en combinación con  $\geq 10\%$  en peso de TPA impidió la formación de gel durante la síntesis de la resina de poliéster. La adición de ácidos grasos no sólo mejoró la solubilidad, sino que también aumentó la miscibilidad y la aceptación de disolvente de la resina de poliéster

modificado rica en ácido tereftálico. Este efecto era especialmente pronunciado cuando se utilizaron hidrocarburos aromáticos.

Tabla 1

Comp.	E1	E2	E3	E4	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
a	578.50	345.50	526.00	497.60	580.20	548.00	514.20	472.50	100.00	161.60	326.70	161.60	226.60
	-	-	-	-	-	-	-	-	200.00	145.60	-	-	-
b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	238.70	133.80
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
c	172.70	249.50	372.00	400.10	394.00	427.60	-	-	-	-	-	370.50	346.00
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
d	56.10	112.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	462.90	431.90	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	140.20	218.40
f	96.70	32.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	1.50	1.50	-	-	-	-	260.00	258.40	257.70	-	-
	236.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	461.50	462.80	461.70	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
e	-	93.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	82.30	84.00	-	-	-	80.10	56.20	57.80	57.60	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	207.20	193.80
	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1140.60	1148.90	1157.10	1149.00	1167.60	1158.30	1148.60	1143.00	1108.70	1086.10	110.37	1118.20	1118.60
	140.60	148.90	157.10	149.00	167.60	158.30	148.60	143.00	77.70	86.10	10.37	118.20	118.60
	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00
Resina total													

Tabla 2

Propiedades	E1	E2	E3	E4	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
AV, mg de KOH/g	1,0	2,4	5,2	3,2	6,2	4,2	4,5	3,8	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
OH, mg de KOH/g	71,0	45,4	18,4	16,8	17,4	19,2	17,5	18,6	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Tg, °C	3,0	40,1	53,6	29,3	69,3	45,0	60,1	44,1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Mn, g/mol	2877	4283	4336	5290	3727	5080	4576	4297	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Mw, g/mol	10884	12303	9968	16300	8257	16800	10476	11568	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Aspecto 100% de resina sólida	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	gel	gel	gel	gel	Blanco debido a cristales de TPA libre
Concentración de misc. crítica, % contenido en sólidos	31,5	42,9	46,3	45,0	66,7	>75	>75	>75	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Aspecto de la disolución a contenido en sólidos de 60%	claro	claro	claro	claro	separación de fase turbia	separación de fase turbia	cera	cera	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Estabilidad de la disolución (contenido en sólidos de 60%) tras 30 días a temperatura ambiente	Ok	Ok	Ok	Ok	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

N/A = no aplicable

n.d. = no determinado

## REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliéster modificado, obtenida mediante la reacción de componentes que comprenden:
- a)  $\geq 10\%$  en peso de al menos un ácido difuncional seleccionado del grupo que consiste en ácido tereftálico, derivado de ácido tereftálico y mezclas de los mismos;
  - b) 0 a 30% en peso de ácidos difuncionales distintos de a);
  - c)  $\geq 10\%$  en peso de al menos un alcohol difuncional que contiene al menos un átomo de carbono (C') trisustituido y otro átomo de hidrógeno ('alcohol difuncional asimétrico');
  - d) 0 a 30% en peso de al menos un alcohol difuncional distinto de c);
  - e) 8 a 25% en peso de al menos un ácido graso y/o derivado de ácido graso;
  - f) 0,1 a 10% en peso de al menos un poliol y/o un poliácido y/o su correspondiente anhídrido, que tiene una funcionalidad  $\geq 3$ ;
  - g) 0 a 20% en peso de al menos un componente monofuncional seleccionado del grupo que consiste en ácido, epoxi, alcohol y mezclas de los mismos,
- en donde la resina de poliéster modificado tiene:
- un peso molecular medio ponderal, según se determina utilizando cromatografía de permeación en gel utilizando poliestireno como patrones y THF como disolvente de 1.000 a 100.000 g/mol; y
  - una temperatura de transición vítrea, según se determina a través de calorimetría diferencial de barrido a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, de al menos -50 y a lo sumo de 100 °C.
2. La resina de poliéster modificado de acuerdo con la reivindicación 1 que, cuando la resina de poliéster modificado se mezcla con disolvente nafta 150 en un intervalo de temperaturas de 17 a 23 °C, la resina de poliéster modificado tiene una concentración de miscibilidad crítica de a lo sumo 65% en este intervalo de temperaturas.
3. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 que, cuando la resina de poliéster modificado se mezcla con disolvente nafta 150 en un intervalo de temperaturas de 17 a 23 °C, la resina de poliéster modificado tiene una concentración de miscibilidad crítica de a lo sumo 60% en este intervalo de temperaturas.
4. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina de poliéster modificado tiene un peso molecular medio ponderal de 1.000 a 50.000 g/mol.
5. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la resina de poliéster modificado tiene un peso molecular medio ponderal de 1.000 a 20.000 g/mol.
6. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina de poliéster modificado tiene un índice de acidez de 0 a 150 mg de KOH/g.
7. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la resina de poliéster modificado tiene un índice de acidez de 0 a 100 mg de KOH/g.
8. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la resina de poliéster modificado tiene un índice de acidez de 0 a 75 mg de KOH/g.
9. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la resina de poliéster modificado tiene un índice de acidez de 2 a 75 mg de KOH/g.
10. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la resina de poliéster modificado tiene un índice de hidroxilo de 2 a 250 mg de KOH/g.
11. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la resina de poliéster modificado tiene un índice de hidroxilo de 2 a 150 mg de KOH/g.
12. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la resina de poliéster modificado tiene un índice de hidroxilo de 2 a 100 mg de KOH/g.
13. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la resina de poliéster modificado tiene un índice de hidroxilo de 15 a 100 mg de KOH/g.

14. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un ácido graso y/o derivado de ácido graso tiene de C<sub>10</sub> a C<sub>36</sub> átomos de carbono.

15. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el al menos un ácido graso y/o derivado de ácido graso tiene de C<sub>12</sub> a C<sub>36</sub> átomos de carbono.

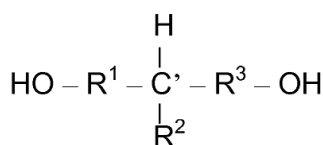
5 16. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina de poliéster modificado tiene una temperatura de transición vítrea de 0 a 100 °C.

10 17. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina de poliéster modificado tiene un peso molecular medio numérico, determinado según se determina utilizando cromatografía de permeación en gel utilizando poliestireno como patrones y THF como disolvente de 1.000 a 100.000 g/mol.

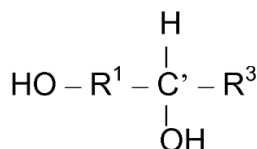
18. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde la resina de poliéster modificado tiene un peso molecular medio numérico, determinado según se determina utilizando cromatografía de permeación en gel utilizando poliestireno como patrones y THF como disolvente de 2.000 a 8.000 g/mol.

15 19. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente c) es ≥ 50% en peso de los componentes c) y d) juntos.

20. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el alcohol asimétrico difuncional es de acuerdo con la fórmula (I) y/o (II):



fórmula (I)



fórmula (II)

20

en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> pueden, independientemente uno de otro, ser iguales o diferentes alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> o un cicloalquilo.

25 21. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el alcohol asimétrico difuncional es un glicol alifático seleccionado del grupo que consiste en 1,2-propilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol y mezclas de los mismos.

22. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina de poliéster modificado comprende ≥ 35% en peso de componente a) del contenido total de ácido difuncional a) + b).

30 23. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina de poliéster modificado comprende ≥ 50% en peso de componente a) del contenido total de ácido difuncional a) + b).

24. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente a) es  $\leq 80\%$  en peso.
- 5 25. La resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la funcionalidad del componente f) se selecciona del grupo que consiste en -OH, -NH<sub>2</sub> y -COOH, y mezclas de los mismos.
26. Un aglutinante que comprende una resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25 y al menos una resina polimérica.
- 10 27. Un procedimiento para producir una resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, que comprende una reacción de policondensación realizada en una sola etapa o en múltiples etapas, en cualquier orden de adición de los componentes de la resina de poliéster modificada.
28. Una composición de revestimiento, que comprende una resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25 y un agente de reticulación.
29. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 28, que comprende, además, un medio líquido.
- 15 30. Una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 29, que comprende, además, uno o ambos de un catalizador de reticulación y un iniciador de la reticulación.
31. Un método para revestir un sustrato con una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30, que comprende revestir el sustrato con la composición de revestimiento y aplicar calor para formar un revestimiento.
- 20 32. Un revestimiento termoendurecible, obtenido a partir de una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30.
33. Un sustrato y/o artículo, total o parcialmente revestido con una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30.
- 25 34. Un sustrato revestido con una composición termoendurecible obtenida a partir de una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30.
- 30 35. Uso de:  
- una resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25; o  
- una composición que comprende una resina de poliéster modificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25,  
en aplicaciones termoendurecibles.