

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 161**

51 Int. Cl.:

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: **14.12.2009** **E 09775113 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016** **EP 2370493**

54 Título: **Composiciones de revestimiento en polvo para curar a baja temperatura y de flujo alto**

30 Prioridad:

19.12.2008 EP 08075956

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

30.05.2016

73 Titular/es:

**HEXION RESEARCH BELGIUM SA (100.0%)
Avenue Jean Monnet 1
1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**BECCARIA, DAMIANO;
BEJKO, LMIR;
CAPRA, ANDREA;
PANERO, IRENE y
MUNARI, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 572 161 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

Composiciones de revestimiento en polvo para curar a baja temperatura y de flujo alto

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento en polvo y a los componentes e ingredientes para su incorporación a las mismas, adecuadas para un programa de curado a baja temperatura, con excelente flujo del revestimiento, buena flexibilidad, sin fenómeno de eflorescencia y resistencia al envejecimiento en el exterior.

La tecnología de revestimiento en polvo es generalmente una técnica bien conocida y bien definida y tiene ventajas significativas sobre las tecnologías "húmedas" para el pintado y la pulverización. El principio detrás de la decoración por revestimiento en polvo termoendurecible es que el revestimiento en polvo se formula por la dispersión de agentes colorantes o pigmentos dentro de una matriz de material reticulable, la molienda del material a un polvo, la aplicación del polvo a una superficie a revestir y luego el calentamiento o cocción para hacer que se unan las partículas de polvo para formar una capa sobre la superficie a decorar, y posteriormente hacer o permitir que tenga lugar el curado o la reticulación para formar una capa termoendurecible. Basándose en estos principios el experto en la técnica siempre está investigando el mejor compromiso entre el coste de producción/curado y la apariencia del revestimiento termoendurecible. Recientemente, la industria ha mostrado un interés en reducir la temperatura de curado por razones ambientales y económicas.

Un reto importante en el desarrollo de revestimientos en polvo, para este propósito, es la necesidad de satisfacer una serie de requisitos aparentemente contradictorios. Uno de los requisitos esenciales de un revestimiento en polvo es que debe ser curable/reticulable. En la mayoría de los casos, esto significa la incorporación de un agente de reticulación y el aumento de la viscosidad en estado fundido durante el período de cocción. Es deseable que la cocción deba ser tan eficiente como sea posible para minimizar los costos de energía. El flujo del revestimiento se determina por el aumento de la viscosidad de la composición termoendurecible durante el curado, si el aumento de la viscosidad se produce en una etapa demasiado temprana en el proceso de cocción, esto tendrá como resultado que las partículas de polvo no se habrán unido y "nivelado" plenamente. Esto tendrá como resultado la producción de un artículo con un acabado inaceptable, caracterizado generalmente por la "piel de naranja".

Un revestimiento en polvo termoendurecible con excelentes propiedades para aplicaciones de acabado para exterior se basa típicamente en una resina de poliéster. Los revestimientos en polvo de poliéster se formulan típicamente con compuestos de reticulación de tipo poliepóxido o beta hidroxialquil amida. La tecnología que rodea a estos materiales es generalmente bien conocida y se ha discutido y considerado en una serie de artículos y memorias de patentes anteriores.

Así, se han hecho intentos para diseñar resinas de poliéster que soportan grupos carboxilo con una viscosidad inicial en estado fundido y/o con una reactividad de la composición termoendurecible reducidas o mediante el uso de aditivos.

El Documento de Patente de Número EP 0 322 834, por ejemplo, describe composiciones en polvo termoendurecibles que contienen esencialmente un poliéster que soporta grupos carboxilo y una beta-hidroxialquilamida, que se aplica a un sustrato y luego se reticula a una temperatura de 160 a 200°C. A pesar de la presencia de benzoína como aditivo en estas composiciones, que se añade como agente de desgasificación, las burbujas de agua y de aire permanecen atrapadas en el revestimiento endurecido después de que se ha derretido y reticulado, especialmente si el revestimiento es relativamente grueso. Además, el flujo del polvo cuando se derrite no es óptimo.

La Solicitud de Patente de Número WO 91/14745 describe composiciones en polvo termoendurecibles que contienen un poliéster amorfo que contiene grupos carboxilo, un poliéster semicristalino que contiene grupos carboxilo y un agente de reticulación. Se usa preferentemente del 10 al 40% en peso del poliéster semicristalino en relación a los poliésteres en su totalidad, y el agente de reticulación puede ser una beta-hidroxialquilamida. La presencia del poliéster semicristalino en estas composiciones mejora las propiedades mecánicas de los revestimientos que proporcionan. Sin embargo, la presencia de estos poliésteres semicristalinos también aumenta la velocidad de endurecimiento de estas composiciones, lo que podría ser un factor que desfavorece la fluidez satisfactoria y la desgasificación de estas composiciones cuando se funden, lo que conduce a defectos de superficie en los revestimientos.

La Solicitud de Patente Europea de Número EP 0 668 895 describe composiciones en polvo termoendurecibles que contienen un poliéster que soporta grupos carboxilo y una beta-hidroxialquilamida. Los poliésteres de esta solicitud de patente tienen una funcionalidad de grupos carboxilo de menos de 2, obtenida por la adición de ácidos o alcoholes monofuncionales durante la síntesis del poliéster. En virtud de esta funcionalidad reducida, el poliéster es menos reactivo, lo que hace que el polvo fluya mejor cuando se funde y permite a las burbujas de aire y de vapor de agua que escapen del revestimiento antes de que éste endurezca, a diferencia de las composiciones en las Solicitudes de Patente de Números EP 0 322 834 y WO 91/14745. Sin embargo, ya que el poliéster contiene extremos de cadena que no soportan un grupo reactivo, estos extremos no participan en la formación de la red tridimensional durante la reticulación del polvo, reduciendo así la resistencia a los disolventes y la flexibilidad de los revestimientos así obtenidos.

- 5 El Documento de Patente Europea de Número EP 1 054 917 reivindica solucionar los inconvenientes anteriores del uso de una beta-hidroxiálquilamida como agente de reticulación por la incorporación de grupos carboxilo terciarios como grupos reactivos en las resinas de poliéster. Dichas composiciones de poliéster proporcionan revestimientos con excelente aspecto superficial, buena flexibilidad, y buena resistencia a pobre condiciones ambientales debido a la baja reactividad que induce a una programación de curado más larga.
- 10 El Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4001153 es sobre el uso de una resina de poliéster insaturada y combinada con compuestos sólidos de alilo o vinilo, para permitir el curado de las insaturaciones. Las formulaciones son difíciles de procesar, y por lo tanto no se han usado en años.
- 15 El Documento de Patente Europea de Número EP 1873183 es sobre el uso de una estructura de poliéster ramificado que se hace reaccionar de forma adicional con un ácido monofuncional con el fin de ajustar la reactividad de la resina de poliéster multifuncional.
- El Documento de Patente de los EE.UU. de Número 20040211678 es sobre un sistema de revestimiento en polvo que proporciona una buena protección catódica frente a la corrosión y que se basa en resinas epoxi-amina o epoxi-fenólicas y que cura a aproximadamente 205°C, y para alcanzar el comportamiento requerido las formulaciones contienen de forma obligatoria borato de cinc en un porcentaje en peso de 0,5 a 4,75.
- 20 Como se puede apreciar, no es fácil encontrar una composición de polvo termoendurecible que por sí misma combine todas las cualidades que se desearían encontrar en la misma, tales como una buena estabilidad en el almacenamiento, buena fluidez cuando está en estado fundido con el fin de proporcionar una apariencia suave, y brillante sin piel de naranja o burbujas, buena flexibilidad, al mismo tiempo que una buena resistencia a los disolventes, a la exposición al ambiente agresivo y todo esto a un curado a baja temperatura.
- La presente invención busca proporcionar composiciones de revestimiento en polvo que exhiban un curado a baja temperatura pero que cumplan los requisitos de calidad de revestimiento tales como flujo, flexibilidad y legislaciones de seguridad y salud (HSE, de sus siglas en inglés).
- 25 Se ha encontrado, sorprendentemente, que se podrían alcanzar el curado a baja temperatura y un buen flujo a condición de que la composición de la resina de poliéster comprenda:
- (1) Polioles,
 - (2) Diácidos,
 - (3) Ácidos grasos.
- 30 Aquí se proporciona una composición polimérica adecuada para su uso como un vehículo para una composición de revestimiento en polvo que comprende: una composición en la que la relación en moles de ácido/alcohol es mayor de 1 y con un valor de acidez de más de 15 mg KOH/g.
- Aquí se proporciona una composición polimérica adecuada para su uso como un vehículo para una composición de revestimiento en polvo que comprende: una composición en la que la relación en moles de ácido/alcohol es menor de 1 y con un valor de hidroxilo de más de 25 mg KOH/g.
- 35 Según la presente invención, la resina de poliéster comprende:
- (1) 0,1 al 60 por ciento en peso de ácidos grasos saturados o insaturados, mono- o poli-funcionales de mezclas de los mismos,
 - (2) 30 al 60 por ciento en peso de un diácido aromático o diácido de cicloalquilo o anhídrido, seleccionado del grupo que consiste en ácido isoftálico (IPA, de sus siglas en inglés), ácido tereftálico (TPA, de sus siglas en inglés), anhídrido ftálico (PA, de sus siglas en inglés), anhídrido trimelítico (TMA, de sus siglas en inglés), ácido furandicarboxílico (FDCA, de sus siglas en inglés), ácido ciclohexandicarboxílico (CHDA, de sus siglas en inglés), anhídrido hexahidroftálico (HHPA, de sus siglas en inglés).
 - (3) 20 al 30 por ciento en peso de diol alifático,
 - (4) 0 al 6 por ciento en peso de triol alifático,
 - (5) 0 al 10 por ciento en peso de isosorbida e isómeros o diol de cicloalquilo,
 - (6) 0 al 10 por ciento en peso de diácido alifático de C₃-C₁₂,
- 45 con un porcentaje total en peso de los monómeros igual a 100, y del 4 al 65 por ciento en peso (sobre el total de resina de poliéster y agente de curado) de agente de curado y aditivos.
- Una composición más preferida en la que la resina de poliéster comprende:

- (1) 0,5 al 30 por ciento en peso de ácidos grasos saturados o insaturados, mono- o polifuncionales de mezclas de los mismos,
- (2) 30 al 60 por ciento en peso de un diácido aromático o diácido de cicloalquilo o anhídrido, seleccionado del grupo que consiste en ácido isoftálico (IPA), ácido tereftálico (TPA), anhídrido ftálico (PA), anhídrido trimelítico (TMA), ácido furandicarboxílico (FDCA), ácido ciclohexandicarboxílico (CHDA), anhídrido hexahidroftálico (HHPA).
- (3) 20 al 30 por ciento en peso de diol alifático,
- (4) 0 al 6 por ciento en peso de triol alifático,
- (5) 0 al 10 por ciento en peso de isosorbida e isómeros o diol de cicloalquilo,
- (6) 0 al 10 por peso de diácido alifático de C₃-C₁₂,
- 10 con un porcentaje total en peso de monómeros igual a 100, y del 4 al 65 por ciento en peso (sobre el total de resina de poliéster y agente de curado) de agente de curado y aditivos.
- La viscosidad en estado fundido (ICI) a 200°C de la resina de poliéster es de 1.500 a 12.000 mPa·s y una T_g por encima de 35°C pero menor de 70°C.
- 15 La formulación en polvo basada en la anterior resina de poliéster con funcionalidad ácida se combina luego con un agente de curado seleccionado de un poliepóxido no isocianurato o beta-hidroxialquilamida o isocianurato de triglicidilo o resinas epoxi (éteres de glicidilo de Bisfenol A y F o resinas epoxi novolac, ésteres de glicidilo y mezclas de los mismos) en un porcentaje en peso (sobre el total de resina de poliéster y agente de curado) de 2,5 a 50.
- Otro aspecto de la invención es que cuando la resina de poliéster tiene una funcionalidad hidroxilo, el agente de curado se selecciona de trímero de diisocianato de isofoforona, trímero de diisocianato de hexametileno, poliisocianato
- 20 bloqueado con caprolactama o uretdionas auto-bloqueadas en un porcentaje en peso (sobre el total de resina de poliéster y agente de curado) de 8 a 65.
- Se pueden usar ligeras variaciones por encima y por debajo de los intervalos indicados para lograr sustancialmente los mismos resultados que los valores dentro de los intervalos. También, la descripción de los intervalos tiene la intención de un intervalo continuo que incluye cada valor entre los valores mínimo y máximo.
- 25 En las Tablas 1, 2, 3 y 4 mostradas a continuación se compararon las recetas de poliéster y las propiedades físicas y químicas de la resina final para diferentes sistemas de agente de curado.
- En la Tabla 5 mostrada a continuación se recogen las formulaciones de revestimiento en polvo en los Sistemas Primid (relaciones 93/7 y 95/5) y TGIC.
- 30 En las Tablas 6, 7 y 8 se dan los comportamientos de la aplicación de los revestimientos en polvo anteriores a tres condiciones de curado diferentes: 10 minutos a 180°C, 10 minutos a 160°C y 30 minutos a 140°C.
- En las pruebas de aplicación a la condición de curado de 10 minutos a 160°C (Tabla 7) se revelan peores resultados para el sistema Primid 95/5 que para el sistema Primid 93/7, sobre todo en la flexibilidad, y para el sistema de TGIC para el aspecto del revestimiento y el etiquetado toxicológico.
- 35 En la Tabla 8, se compararon algunos revestimientos en polvo del sistema Primid 93/7 en la condición de curado más exigente: 30 minutos a 140°C. Los Ejemplos Comparativos I, L, M son resinas convencionales y los Ejemplos 1, 2, 3, 4, 5 son formulaciones con ácidos grasos que demuestran los mejores resultados de rendimiento por curado a baja temperatura.
- El vehículo polimérico de la invención se formula para proporcionar un ligante de revestimiento con la dureza, flexibilidad, resistencia a los disolventes, resistencia a la corrosión, resistencia a la intemperie y brillo deseables. La mejora de estas propiedades depende de la optimización y del equilibrio de factores que incluyen la composición del monómero, la T_g de la resina, el tipo y la cantidad del agente de reticulación, las condiciones de curado, los catalizadores de curado, y del tipo y de la cantidad de pigmentos, cargas y aditivos. La reactividad se incrementa sin sacrificar la estabilidad química de almacenamiento o causar un flujo pobre de la película.
- 40 Las composiciones de los revestimientos de esta invención exhiben una notable estabilidad de almacenamiento, apariencia de superficie lisa, alto brillo, y excelentes propiedades mecánicas que se mantienen en el tiempo. Se apreciará por los expertos en la industria de los revestimientos en polvo, que son factores importantes de importancia comercial un excelente equilibrio entre la estabilidad y el flujo de la película curada y las propiedades mecánicas y de resistencia a la intemperie impartidas por el uso de las composiciones según la invención.
- 45 Las composiciones de revestimiento en polvo de la invención se curan a una temperatura menor de 180°C y mayor de 100°C y preferiblemente entre 160°C y 140°C.
- 50

Como se usa en la presente invención, "ligante de revestimiento" es la porción polimérica de una película de revestimiento después de la cocción y después de la reticulación.

5 "Vehículo polimérico" significa todos los componentes poliméricos y resinosos que incluyen agentes de reticulación en el revestimiento formulado; es decir, antes de la formación de la película. Los pigmentos y aditivos se pueden mezclar con el vehículo polimérico para proporcionar una composición formulada de revestimiento en polvo.

"Diol" es un compuesto con dos grupos hidroxilo. "Poliol" es un compuesto con dos o más grupos hidroxilo.

"Diácido" es un compuesto con dos grupos carboxilo. "Poliácido" es un compuesto con dos o más grupos carboxilo.

Como se usa en esta solicitud, "polímero" significa un polímero con unidades monómeras de repetición como se define en la presente invención.

10 Una "película" se forma por la aplicación de la composición formulada del revestimiento a una base o sustrato, y su reticulación.

15 El índice de acidez o valor de acidez significa el número de miligramos de hidróxido potásico requerido para la neutralización de los ácidos libres presentes en 1 g de resina. Un índice o valor de hidroxilo que también se denomina valor de aceto es un número que indica el grado en que una sustancia puede estar acetilada; es el número de miligramos de hidróxido potásico necesarios para la neutralización del ácido acético liberado en la saponificación de 1 g de muestra acetilada.

20 Los poliésteres útiles en la práctica de la invención son polímeros terminados en carboxilo termoendurecibles, adecuados para la formulación de revestimientos en polvo termoendurecibles con compuestos que soportan epóxido o beta-hidroxialquilamida. Esto implica que los poliésteres tienen una temperatura de transición de vidrio lo suficientemente alta para resistir la sinterización cuando están en forma de polvo y se someten a las condiciones de uso encontradas normalmente. El poliéster de la presente invención tiene una temperatura de transición vítrea T_g mayor de o igual a 44°C, cuando se determina por calorimetría de barrido diferencial empleando una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto en una atmósfera de nitrógeno; el valor se toma en el segundo barrido.

25 A medida que varían el peso molecular promedio en número del poliéster carboxilado y el valor de hidroxilo del poliéster terminado en hidroxilo, también variará el número de equivalentes de diácido necesarios para reaccionar con el poliéster terminado en hidroxilo. El poliéster terminado en carboxilo resultante tiene un valor de acidez en el intervalo de desde 14 a 60, y un peso molecular promedio en número en el intervalo de desde 2.000 hasta 15.000.

30 Para la preparación de las composiciones en polvo termoendurecibles de la invención, se mezclan homogéneamente el poliéster y el compuesto de curado y diversas sustancias auxiliares usadas convencionalmente para la fabricación de pinturas y barnices en polvo. Esta homogeneización se lleva a cabo por ejemplo por fusión del poliéster, del compuesto de poliepóxido y de las diversas sustancias auxiliares a una temperatura dentro del intervalo de desde 90 a 100°C, preferiblemente en una extrusora, por ejemplo una extrusora Buss-Ko-Kneader o una extrusora de doble tornillo del tipo Werner-Pfleiderer o Baker Perkins. Luego se deja enfriar el material extruido, y se muele y tamiza para obtener un polvo, con un tamaño de partícula de 10 a 120 micrómetros.

35 Las sustancias auxiliares que se pueden añadir a las composiciones termoendurecibles según la invención incluyen compuestos absorbentes de luz ultravioleta tal como Tinuvin 928 (de CIBA - Specialties Chemicals), estabilizadores de luz basados en aminas impedidas estéricamente (por ejemplo Tinuvin 144 de CIBA - Specialties Chemicals), antioxidantes fenólicos (por ejemplo Irganox 1010 de CIBA - Specialties Chemicals) y estabilizadores de tipo fosfonito o fosfito (por ejemplo Irgafos 168 o P-EPQ de CIBA-Specialties Chemicals) (Tinuvin, Irganox, Irgafos son marcas comerciales). También se puede añadir una variedad de pigmentos a las composiciones termoendurecibles según la invención. Ejemplos de pigmentos que se pueden emplear en la invención son óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cinc y similares, hidróxidos metálicos, polvos metálicos, sulfuros, sulfatos, carbonatos, silicatos tales como silicato de aluminio, negro de carbón, talco, arcillas de china, baritas, azules de hierro, azules de plomo, rojos orgánicos, marrones orgánicos y similares. Las sustancias auxiliares pueden incluir también agentes de control del flujo, tales como Fluidep F 630 (de COMIEL) Resiflow PV88 (de WORLEE), Modaflow (de Cytec), Acronal 4F (de BASF) (Fluidep, Resiflow, Modaflow, Acronal son marcas comerciales), plastificantes tales como ftalato de dicitohexilo, fosfato de trifenilo, coadyuvantes de abrasión, agentes de desgasificación tales como benzoína y cargas. Estas sustancias auxiliares se añaden en cantidades convencionales, entendiéndose que si las composiciones termoendurecibles de las invenciones se usan como revestimientos transparentes, se deben omitir las sustancias auxiliares opacificantes.

55 La composición de pintura en polvo molida se puede aplicar al sustrato por cualquiera de los medios conocidos de aplicación. Después del revestimiento, se cura la capa depositada por calentamiento en un horno. Aunque normalmente el curado se efectúa a una temperatura de 180°C con el fin de obtener suficiente reticulación para proporcionar las propiedades requeridas del revestimiento, las composiciones de la invención se pueden curar a menor temperatura, por ejemplo, por mantenimiento a una temperatura de 160°C o incluso a 140°C. El descenso de

la temperatura de curado es económicamente y técnicamente ventajoso ya que permite ahorrar costes de energía y ofrece la posibilidad de trabajar con sustratos que sean térmicamente menos resistentes que el acero.

5 Otra ventaja de la invención es que los revestimientos preparados a partir de las composiciones que contienen los poliésteres según la invención tienen una combinación de propiedades excepcionales. La mejora de la apariencia de los revestimientos aplicados como polvos para que sean equivalentes a los acabados de los revestimientos líquidos de calidad es una consideración importante, y la presente invención proporciona revestimientos con una excelente apariencia. Mientras que los revestimientos convencionales se pueden aplicar como líquidos de relativamente baja viscosidad para dar películas lisas después de la eliminación del agua y/o de los disolventes, las partículas de polvo aplicadas deben fundirse, fluir, mojar el sustrato, y unirse y nivelarse para formar una película continua. El vehículo polimérico de la presente invención es eficaz para proporcionar una viscosidad y flujo estable en estado fundido.

10 Mientras que los revestimientos basados en disolvente/agua pueden usar sistemas de polímeros con una T_g incluso por debajo de la temperatura ambiente, la T_g de una resina para revestimiento en polvo debe estar por encima de 45°C con el fin de no poseer características aceptables de sinterización. Si la T_g del revestimiento es lo suficientemente alta, se puede evitar la sinterización. Sin embargo, la coalescencia y la nivelación se promueven a la menor temperatura posible mediante la reducción de la T_g . Si la estabilidad de la composición formulada se ha de mantener durante almacenamiento sin un curado parcial, entonces la T_g se debe mantener a un nivel suficiente, es decir, mayor de 44°C. La presente invención optimiza la T_g en combinación con otros factores para proporcionar una buena coalescencia y nivelación del revestimiento antes del curado, mientras no sacrifica la estabilidad del almacenamiento del revestimiento en polvo formulado.

15 Los siguientes ejemplos se deben entender como ilustrativos del alcance de la invención, que se define en las reivindicaciones adjuntas.

20 La presente invención se define adicionalmente en los siguientes ejemplos. Se debe entender que se dan estos ejemplos solamente a modo de ilustración. A partir de la discusión anterior y de estos ejemplos, un experto en la técnica puede determinar las características esenciales de esta invención y, sin apartarse del espíritu y del alcance de la misma, puede hacer diversos cambios y modificaciones de la invención para adaptarla a los diversos usos y condiciones. Como resultado, la presente invención no está limitada por los ejemplos ilustrativos expuestos a continuación en la presente invención, sino que se define más por las reivindicaciones que figuran a continuación en la presente invención.

Procedimiento de preparación general

30 Ejemplo a (composición según la invención)

Síntesis en una etapa de las resinas de carboxilo e hidroxilo:

35 En una primera etapa se colocan 27,0 partes de D-isosorbida en un matraz bajo nitrógeno y con agitación, con 11,4 partes de neopentilglicol al 90%, 7,3 partes de ácido tereftálico, 30,9 partes de ácido isoftálico, 3,4 partes de ácido adípico, 19,9 partes de ácido graso dímero/trímero 80/20 saturado y 0,1 partes de MBTO como catalizador y se calientan a 245°C. La reacción se continúa a 245°C hasta que se detiene la destilación a presión atmosférica, y luego el contenido del matraz se coloca a vacío (50 mm de Hg de presión residual) hasta que el poliéster obtenido tiene las siguientes características: índice de acidez 34,2 mg de KOH/g, viscosidad ICI a 200°C 3.280 mPa·s, T_g (DSC; 10°C/min) 53°C, y M_w 11.348 y el color Gardner Holdt como una disolución al 50% en peso en N-metil-2-pirrolidona es 3.

40 Según el procedimiento descrito para el Ejemplo a, se preparan los poliésteres de los Ejemplos b, c, d, e, f, g y h (las composiciones y propiedades se dan en las Tablas 1 y 2).

Ejemplo I

Síntesis en dos etapas de la resina de carboxilo:

45 En la primera etapa se colocan 36,6 partes de neopentilglicol al 90% en un matraz bajo nitrógeno y con agitación, con 1,9 partes de Trimetilolpropano, 42,6 partes de ácido tereftálico, 5,4 partes de ácido isoftálico, 0,1 partes de MBTO como catalizador y se calientan a 245°C. La reacción se continúa a presión atmosférica hasta que se obtiene así un prepolímero que contiene grupos hidroxilo que tiene las siguientes características: índice de acidez mg de KOH/g, viscosidad ICI a 200°C 605 mPa·s. En la segunda etapa se añaden 4,8 partes de ácido adípico, 8,4 partes de ácido isoftálico y 0,2 partes de trimetilolpropano a 220°C al prepolímero obtenido en la primera etapa. La reacción se continúa a 245°C hasta que se detiene la destilación a presión atmosférica, y luego el contenido del matraz se coloca a vacío (50 mm de Hg de presión residual) hasta que el poliéster obtenido tiene las siguientes características: índice de acidez 49,4 mg KOH/g, viscosidad ICI a 200°C 4.020 mPa·s, T_g (DSC; 10°C/min) 58°C. M_w 13.673, y un color Gardner Holdt como una disolución al 50% en peso en N-metil-2-pirrolidona de menos de 1.

ES 2 572 161 T3

Según el procedimiento descrito para el Ejemplo I, se preparan los poliésteres de los Ejemplos L, M, 1, 2, 3, 4 y 5 (las composiciones y propiedades se dan en las Tablas 3 y 4). Los ejemplos I, L, M son composiciones según la técnica anterior y los Ejemplos 1 a 5 son composiciones según la invención.

Tabla 1: Composición de las resinas de los Ejemplos a, b, c, d, e, f, g y h según la invención

	a	b	c	d	e	f	g	h
D-isosorbida	27,0	37,2	37,2	28,6	18,7	18,7	18,7	26,3
MEG	0	0,0	0,0	5,9	9,6	9,6	9,6	0
Trimetilolpropano	0,0	0,0	0,0	0,7	0,8	0,8	0,8	4,7
Neopentilglicol al 90%	11,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,6
Ácido tereftálico	7,3	0,0	0,0	40,5	38,6	38,6	38,6	7,1
Ácido isoftálico	30,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	29,4
CHDA	0,0	43,3	43,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0
Ácido láurico	0,0	0,0	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0	0
Ácido graso dímero insaturado	0	19,1	19,1	13,2	0,0	0,0	0,0	0
Ácido graso dímero / trímero saturado	19,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	27,6	19,2
Ácido graso dímero / trímero insaturado	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	27,6	0,0	0
Ácido graso dímero saturado	0,0	0,0	0,0	0,0	27,6	0,0	0,0	0
Acido adípico	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,6
TNH	0,0	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0
MBTO	0,1	0	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
N.A. (mg KOH/g) *	34,2	33,2	33,2	27,4	20,1	24,5	24,9	8,7
NOH (mg KOH/g) **	12,5	9,5	9,5	n/A	4,5	3,5	5,4	61,4
Viscosidad ICI a 200°C (mPa·s)	3.280	12.000	12.000	6.000	4.350	4.380	4.260	7.300

5 * valor de acidez; ** valor de hidroxilo

Tabla 2: Propiedades de los Ejemplos a, b, c, d, e, f, g y h

Apariencia	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente
Color al 50% de DMF	3	9	9	8	3	7/8	3	2/3
Tiempo de gelificación 180°C *	2' 29" Primid 95/5	n.d.	n.d.	3' 00" Epoxi 60/40	2' 50" Epoxi 60/40	2' 50" Epoxi 60/40	1' 53" Epoxi 60/40	5' 50" NCO
Tg (DSC) del punto medio (°C)	53,4	51	51	56,5	45,9	51,5	51,6	44,3
Mw	11.348	13.108	13.108	9.316	17.606	18.196	17.680	90.421

* Tiempo de gelificación a partir de la mezcla resina/agente de curado. Epoxi = resina epoxi Bisfenol A sólida, NCO = isocianato bloqueado

Tabla 3: Composición de las resinas de los Ejemplos Comparativos I, L, M, y de los Ejemplos 1-5 según la invención.

		Comparativos			Invención				
Resina de poliéster		I	L	M	1	2	3	4	5
1ª etapa	CHDM	0	0	0	0	0	6,1	0,0	0
	D-isosorbida	0	0	0	5	5,7	0	0,0	0
	Trimetilolpropano	1,9	1,9	1,1	0,9	0,8	0,9	0,5	0,5
	Neopentilglicol al 90%	36,6	36,7	38	30,3	30,7	29,5	36,9	37,4
	Ácido tereftálico	42,6	36,7	34,6	34,9	35,7	38,4	37,6	38
	Ácido isoftálico	5,4	11,1	19,5	11	9	8,1	7,9	8,0
	MBTO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	N.A. (mg KOH/g)	10	10	8,6	9,1	9,3	9,6	6,5	7,3
	Viscosidad ICI a 200°C (MPa·s)	650	650	360	1.260	730	880	1.000	800
2ª etapa	Acido adípico	4,8	4,8	6,7	2,1	0	0	0,0	0
	Acido isoftálico	8,4	8,4	0	7,2	9,6	12,3	12,0	12,3
	Acido graso dímero/trímero saturado	0	0	0	8,5	8,4	4,4	4,3	0
	Acido láurico	0	0	0	0	0	0	0	3
	Trimetilolpropano	0,2	0,3	0	0	0	0,2	0,7	0,7

CHDM: ciclohexano dimetanol

CHDA: ciclohexano diácido

ES 2 572 161 T3

Tabla 4: Propiedades de los Ejemplos Comparativos I, L, M, Ejemplos 1-5 y Ejemplos a, b y c según la invención

	PRIMID 93/7 Comparativos			PRIMID 93/7 Invención					PRIMID 95/5 Invención		TGIC Inv.
	I	L	M	1	2	3	4	5	a	b	c
Resina de poliéster											
Apariencia	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente	transp arente
Color 50% de DMF	<1	<1	<1	4/5	4	4	2	2	3	9	9
Valor de acidez	49,4	50,7	51,1	49,8	53,2	51,6	50,7	50,2	34,2	33,2	33,2
Viscosidad C&P 200°C (mPa·s)	4.020	4.000	1.820	2.430	2.850	3.330	2.600	2.360	3.280	12.000	12.000
Tiempo de gelificación a 180°C*	1' 34"	1' 20"	2' 26"	1' 40"	1' 29"	2' 20"	1' 55"	2' 40"	2' 29"	n.d.	n.d.
Tg (DSC) del punto medio (°C)	58	54	51,3	52,4	58,1	62	58,6	53,1	53,4	51	51
Mw	13.673	14.900	n.d.	11.137	9.914	10.128	12.294	10.893	11.348	13.108	13.108

* Tiempo de gelificación a partir de la mezcla resina/agente de curado

ES 2 572 161 T3

Tabla 5: Formulaciones en polvo

Resina de poliéster	Comparativos			Invención								
	I	L	M	1	2	3	4	5	a	b	c	
Peso de resina poliéster	302,2	302,2	302,2	302,2	302,2	302,2	302,2	302,2	302,2	308,7	451,2	398,0
Primid XL 552	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	16,3	23,8	0,0
TGIC												33,0
Mezcla maestra TEP											0,0	44,0
Resiflow PV 88	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	7,3	7,3
Benzoína	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Kronos 2160	168	168	168	168	168	168	168	168	168	168	1,7	1,7
Hostaperm amarillo H3G											9,2	9,2
Hostaperm verde GNX											1,4	1,4
Colortherm 10											3,4	3,4
Peso total	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Poliéster / Reticulante	93:7	93:7	93:7	93:7	93:7	93:7	93:7	93:7	93:7	95:5	95:5	93:7
Pigmento / Ligante	35:65	35:65	35:65	35:65	35:65	35:65	35:65	35:65	35:65	35:65	5:95	5:95
Estabilidad 24 h a 40°C,	buena -	buena -	mala	buen a ---	buena	buena +	buena	buena -	buena -	buena --	buena --	buena --

ES 2 572 161 T3

Tabla 6: Propiedades del revestimiento curado durante 10 min a 180°C

Resina de poliéster	Comparativos			Invención							
	I	L	M	1	2	3	4	5	a	b	c
Espesor μ	70 / 80	70/80	60/70	80/90	65/75	70/80	70/80	70/80	60/70	70/80	80/90
Apariencia	buena	buena	buena	Buena	Buena	buena	buena	buena	buena	buena	Piel de naranja
Flujo PCI	5/6	5/6	5/6	7	6	6-	6-	6-	6/7	7-	1
Brillo 60°/20°	96/83	94/78	94/72	94/84	94/84	95/84	96/81	94/80	94/85	92/83	90/50
MEK (0-5) 5 es el mejor	5-	4/5	5-	5	4/5	5-	5	4/5	4	3+	5-
Valor b de amarilleamiento	5,08	5,68	4,27	6,59	5,77	5,83	4,71	4,5	3,8	n.d.	n.d.
Impacto QD-36 Dir.	200	200	140	200	200	200	200	140	160	160	160
Rev.	200	160	140	200	200	200	200	140	160	160	160

Tabla 7: Propiedades del revestimiento curado durante 10 min a 160°C

Resina de poliéster	Comparativos			Invención							
	I	L	M	1	2	3	4	5	a	b	c
Espesor μ	70/80	70/80	70/80	80/90	70/80	70/80	70/80	70/80	65/75	75/85	80/90
Apariencia	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	piel de naranja
Flujo PCI	5/6	5/6	5/6	7	6	6-	6-	6-	6/7	7	1
Brillo 60°/20°	94/81	96/84	95/78	95/86	95/86	96/87	97/83	95/85	93/86	92/84	79/30
MEK (0-5) 5 es el mejor	(3)/4	3/4	4+	5	4-	4-	(4)-5	4-	3+	0	5-
Valor b de amarilleamiento	4,19	4,61	3,11	5,70	5,00	4,62	3,68	3,35	3,4	n.d.	n.d.
Impacto QD-36 Dir.	20	20	160	200	120	200	100	40	10	0	160
Rev.	10	10	120	180	50	160	120	20	0	0	140

ES 2 572 161 T3

Tabla 8: Propiedades del revestimiento curado durante 30 min a 140°C

	PRIMID 93/7 Comparativos			PRIMID 93/7 Invención				
	I	L	M	1	2	3	4	5
Resinas de poliéster								
Espesor μ	70/80	70/80	60/70	80/90	70/80	70/80	70/80	70/80
Apariencia	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena
Flujo PCI	5/6	5/6	5/6	7	6	6-	6-	6-
Brillo 60°/20°	80/70	90/80	93/78	95/88	95/85	95/86	94/85	94/80
MEK (0-5) 5 es el mejor	3/4	3/4	3+	4-	(3)/4	3/4	(3)-4	3+
Valor b de amarilleamiento	2,96	3,28	3,04	4,89	4,07	3,37	3,36	3,25
Impacto QD-36 Dir.	50	10	20	80	80	160	20	40
Rev.	30	10	0	80	80	200	10	20

Resistencia al impacto evaluada según la norma ASTM D 2794

Estos resultados muestran claramente que las composiciones en polvo termoendurecibles según la invención tienen características ventajosas en comparación con las obtenidas a partir de composiciones de la técnica anterior (Ejemplos Comparativos I, L y M).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento en polvo que comprende una resina de poliéster que comprende:
 - (1) 0,1 al 60 por ciento en peso de ácidos grasos saturados o insaturados, mono o poli-funcionales de mezclas de los mismos,
 - 5 (2) 30 al 60 por ciento en peso de un diácido aromático o diácido de cicloalquilo o anhídrido seleccionado del grupo que consiste en ácido isoftálico (IPA), ácido tereftálico (TPA), anhídrido ftálico (PA), anhídrido trimelítico (TMA), ácido furandicarboxílico (FDCA), ácido ciclohexandicarboxílico (CHDA), anhídrido hexahidroftálico (HHPA).
 - (3) 20 al 30 por ciento en peso de diol alifático,
 - 10 (4) 0 al 6 por ciento en peso de triol alifático,
 - (5) 0 al 10 por ciento en peso de isosorbida e isómeros o diol de cicloalquilo,
 - (6) 0 al 10 por ciento en peso de diácido alifático de C₃-C₁₂,
 - con un porcentaje total en peso de los monómeros igual a 100,
 - 15 y del 4 al 65 por ciento en peso (sobre el total de resina de poliéster y agente de curado) de agente de curado y aditivos.
2. La composición de revestimiento en polvo de la reivindicación 1, caracterizada por que la relación en moles de ácido/alcohol es mayor de 1 y con un valor de acidez de más de 15 mg KOH/g.
3. La composición de revestimiento en polvo de la reivindicación 1, caracterizada por que la relación en moles de ácido/alcohol es menor de 1 y con un valor de hidroxilo de más de 25 mg KOH/g.
- 20 4. La composición de revestimiento en polvo de cualquiera reivindicación precedente, caracterizada por que la composición de la resina de poliéster comprende:
 - (1) 0,5 al 30 por ciento en peso de ácidos grasos saturados o insaturados, mono o poli-funcionales de mezclas de los mismos,
 - 25 (2) 30 al 60 por ciento en peso de un diácido aromático o diácido de cicloalquilo o anhídrido, seleccionado del grupo que consiste en ácido isoftálico (IPA), ácido tereftálico (TPA), anhídrido ftálico (PA), anhídrido trimelítico (TMA), ácido furandicarboxílico (FDCA), ácido ciclohexandicarboxílico (CHDA), anhídrido hexahidroftálico (HHPA).
 - (3) 20 al 30 por ciento en peso de diol alifático,
 - (4) 0 al 6 por ciento en peso de triol alifático,
 - 30 (5) 0 al 10 por ciento en peso de isosorbida e isómeros o diol de cicloalquilo,
 - (6) 0 al 10 por ciento en peso de diácido alifático de C₃-C₁₂,
 - con un porcentaje total en peso de los monómeros igual a 100.
5. La composición de revestimiento en polvo de cualquiera reivindicación precedente, caracterizada por que la viscosidad en estado fundido (ICI) a 200°C de la resina de poliéster es de 1.500 a 12.000 mPa·s y una Tg de por encima de 44°C pero menor de 70°C.
- 35 6. La composición de revestimiento en polvo de la reivindicación 2, caracterizada por que el agente de curado se selecciona de un poliepóxido no isocianurato o beta-hidroxialquilamida o isocianurato de triglicidilo o resinas epoxi (éteres de glicidilo de Bisfenol A y F o resinas epoxi novolac, ésteres de glicidilo y mezclas de los mismos) en un porcentaje en peso (sobre el total de resina de poliéster y agente de curado) de 2,5-50.
- 40 7. La composición de revestimiento en polvo de la reivindicación 3, caracterizada por que el agente de curado se selecciona de trímero de diisocianato de isoforona, trímero de diisocianato de hexametileno, poliisocianato bloqueado con caprolactama o uretdionas auto-bloqueadas en un porcentaje en peso de 10 a 65, sobre el total de la resina de poliéster y agente de curado.
- 45 8. La composición de revestimiento en polvo de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizada por que la temperatura de curado es menor de 180°C y mayor de 100°C y preferiblemente entre 160°C y 140°C.
9. Un artículo revestido que comprende la composición polimérica según la reivindicación 8 en una película curada.