

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 232**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/60** (2006.01)

**C08G 63/66** (2006.01)

**C09D 167/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2012 PCT/KR2012/002573**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2012 WO12138145**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2012 E 12768544 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2695904**

54 Título: **Resina aglomerante de poliéster para revestimiento, y composición de revestimiento que contiene la misma**

30 Prioridad:

**06.04.2011 KR 20110031554**

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

**28.02.2019**

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)  
310 Pangyo-Ro Bundang-Gu  
Seongnam-Si, Gyeonggi-Do 463-400, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, DONG-JIN y  
LEE, KYE-YUNE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 702 232 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 aglomerante de poliéster para revestimiento, y composición de revestimiento que contiene la misma

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una resina aglomerante de poliéster para revestimiento y a una composición de revestimiento que comprende la misma. Más específicamente, la presente invención se refiere a una resina aglomerante de poliéster para revestimiento que se copolimeriza con ácido láctico o un compuesto derivado del mismo e isosorbida, y de este modo tiene un alto contenido de compuestos derivados de biomasa, y exhibe una superior dureza de revestimiento, resistencia a la contaminación, resistencia hidrolítica y procesabilidad, y una composición de revestimiento que comprende la misma.

**10 Antecedentes de la técnica**

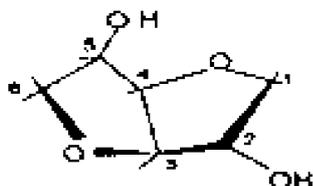
15 En general, una composición de revestimiento (revestimiento) debe exhibir una superior adhesividad a un objeto, tal como metal o una película de polímero, a la que se aplica la composición de revestimiento, dureza del revestimiento, resistencia a la contaminación, resistencia hidrolítica y similares. Aunque excelente en dureza, resistencia a la contaminación, resistencia hidrolítica o similares, una composición de revestimiento que usa un aglomerante tal como una resina alquídica, resina vinílica o resina de silicona es muy restrictiva y difícil en la aplicación práctica, porque la procesabilidad de la misma es pobre. Para superar estas desventajas, se considera el uso de una resina de poliéster de alto peso molecular como un aglomerante de revestimiento. Sin embargo, los aglomerantes de resina de poliéster de alto peso molecular que tienen una estructura lineal tienen superior procesabilidad, pero tienen desventajas de pobre dureza del revestimiento, resistencia a la contaminación, resistencia hidrolítica y similares.

20 Con el fin de mejorar las propiedades físicas de los aglomerantes de resina de poliéster, la publicación de patente japonesa Hei. 2-209979 describe un método de usar un aducto de bisfenol-A del grupo de óxido de alquileo. Este método incrementa el peso molecular de la resina de poliéster y por ello mejora la procesabilidad hasta cierto punto y mejora la adhesividad a materiales metálicos y la dureza, pero tiene desventajas de deterioro de la estabilidad UV debido al incremento en los enlaces éter provocado por la excesiva introducción de la estructura de bisfenol-A, que disminuye la resistencia a la intemperie de las películas de revestimiento, y que tiene una baja dureza de película de revestimiento debido a una temperatura de transición vítrea de la resina de 70°C o menos. Además, la publicación de patente japonesa Sho. 62-21830 describe una resina de poliéster que comprende ácido tereftálico y alquilenglicol como componentes principales y la resina es excelente en procesabilidad, pero no es preferible desventajosamente en términos de dureza y resistencia a la contaminación. La publicación de patente japonesa Hei 7-18169 describe una resina de poliéster preparada usando ácido isoftálico y ácido ftálico anhidro como componentes ácidos principales y usando un componente alcohol de C5 a C6, tal como neopentilglicol o 1,6-hexanodiol. Este método pretende satisfacer tanto la dureza como la procesabilidad, pero tiene limitaciones para mejorar la dureza del revestimiento, dado que la dureza inherente de la resina es baja y tiene la desventaja de una intensa disminución de la procesabilidad cuando se usa una materia prima trifuncional para superar tales limitaciones.

35 Mientras tanto, las resinas usadas generalmente tales como poliéster, policarbonato, poliestireno, polietileno, polipropileno y copolímeros de estireno-acrilo se obtienen a partir de recursos fósiles tales como el petróleo. Recientemente, en respuesta a un incremento del dióxido de carbono en el aire, y debido al agotamiento de los recursos fósiles y al consumo masivo de los recursos petrolíferos y, por lo tanto a los problemas del calentamiento global, se están realizando intentos para reducir el consumo de combustibles fósiles. Por ejemplo, cuando se usan resinas derivadas de plantas, que crecen mientras emiten dióxido de carbono al aire, el dióxido de carbono circula en el medio ambiente, lo que ayuda a resolver el calentamiento global y los problemas de agotamiento de los recursos petroleros.

40 Con respecto a tal resina (polímero) que circula en el medio ambiente, se prefiere un incremento del contenido de materia prima de biomasa (cantidad total de organismos o contenido biológico). La biomasa quiere decir un sistema orgánico vivo, tal como una planta, un microorganismo, un hongo y un animal que obtiene energía solar. Las materias primas de biomasa incluyen los recursos que circulan en el medio ambiente derivados de plantas, que incluyen recursos basados en almidón, tales como cereales y patatas, los recursos basados en celulosa, tales como hierbas, árboles, paja de arroz y salvado, y los recursos basados en sacarina, tales como la caña de azúcar y la remolacha azucarera, recursos que circulan en el medio ambiente derivados de animales tales como excreciones y carcasas de ganado, y células microbianas, y residuos orgánicos derivados de estos recursos tales como papel y residuos de alimentos. La materia prima de biomasa es reciclable, no se agota a diferencia de los combustibles fósiles y es respetuosa con el medio ambiente, ya que el dióxido de carbono emitido al aire por la combustión también circula en un estado natural. Tal materia prima de biomasa se puede usar como fuente de energía o materia prima para varios productos sintéticos y se puede usar como alternativa a los productos petroquímicos convencionales aplicando una técnica biológica o química a la materia prima de biomasa.

55 Por consiguiente, recientemente, se ha desarrollado un método para mejorar la resistencia térmica de una resina de poliéster usando isosorbida que es un tipo de compuesto derivado de biomasa representado por la siguiente fórmula 1 y derivado del almidón como un comonomero de la resina de poliéster.

**Fórmula 1**

Como la isosorbida es un alcohol secundario y de este modo tiene una baja reactividad, se sabe que la isosorbida es difícil para preparar poliésteres de alta viscosidad usados para la producción de láminas o botellas. Sin embargo, la patente de EE.UU. No. 5959066 describe un método para preparar poliéster que tiene una viscosidad intrínseca de 0,35 dl/g o más por polimerización en masa fundida usando varios dialcoholes que comprende ácido tereftálico e isosorbida. Las resinas de poliéster que tienen una viscosidad intrínseca de 0,35 dl/g o más se usan para productos ópticos y aplicaciones de revestimiento, las resinas de poliéster que tienen una viscosidad intrínseca de 0,4 dl/g o más se usan para CD, y las resinas de poliéster que tienen una viscosidad intrínseca de 0.5 dl/g o más se usan para botellas, películas, láminas, aplicaciones de inyección y similares. Además, la patente de EE.UU. No. 6063464 describe un método para preparar poliéster que tiene una viscosidad intrínseca de 0,15 dl/g o más por polimerización en masa fundida usando un componente glicol que comprende isosorbida. En las patentes descritas anteriormente, el contenido total del compuesto derivado de biomasa se mantiene en un nivel bajo, aunque el poliéster se prepara usando materias primas de polimerización de poliéster ordinarias, métodos y catalizadores, e isosorbida.

El documento KR1020090073469 describe una resina de poliéster que comprende un componente ácido polibásico y un componente alcohol polihidroxilado. El componente ácido polibásico comprende un componente diácido aromático de más de 80% en moles basado en el total de componente ácido polibásico. El componente alcohol polihidroxilado comprende un alcohol dihidroxilado alifático de 60-95% en moles y un compuesto isosorbida de 5-40% en moles.

**Descripción****Problema técnico**

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención es proporcionar una resina aglomerante de poliéster para revestimiento que comprende isosorbida y ácido láctico o un compuesto derivado del mismo como materias primas de polimerización que circulan en el medio ambiente derivadas de plantas y, de este modo tiene un alto contenido de materia prima de biomasa y es respetuosa con el medio ambiente, y una composición de revestimiento que comprende la misma.

Otro aspecto de la presente invención es proporcionar una resina aglomerante de poliéster para revestimiento que exhibe una dureza de revestimiento superior debido a la alta temperatura de transición vítrea y es excelente en términos de resistencia a la contaminación, resistencia hidrolítica, procesabilidad y similares, y una composición de revestimiento que comprende la misma.

Otro aspecto de la presente invención es proporcionar una resina aglomerante de poliéster que es útil para revestir los lados interiores de una lata, electrodomésticos, los materiales exteriores de construcción y similares, y una composición de revestimiento que comprende la misma.

**Solución técnica**

Según un aspecto de la presente invención, los objetivos anteriores y otros se pueden conseguir mediante la provisión de una composición aglomerante que comprende:

de 10 a 60% en peso del aglomerante de resina de poliéster para revestimiento, y el resto de un disolvente orgánico,

en el que el aglomerante de resina de poliéster para revestimiento se copolimeriza con un componente diácido que comprende de 70 a 100% en moles de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico con respecto a la cantidad total del componente diácido, un componente dialcohol que comprende de 10 a 55% en moles de isosorbida, con respecto a un componente dialcohol total, y de 1 a 50% en peso de ácido láctico o un compuesto derivado del mismo, con respecto a la cantidad total de reactantes de polimerización de resina,

en el que el aglomerante de resina de poliéster para revestimiento tiene una estructura en la que un resto diácido derivado del componente diácido, un resto dialcohol derivado del componente dialcohol, y un resto hidroxilo derivado del ácido láctico o un compuesto derivado del mismo se repiten, y

el aglomerante de resina de poliéster tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 80°C a 150°C, siendo

medida la temperatura de transición vítrea a una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min después del 2º barrido.

#### Efectos ventajosos

5 La resina aglomerante de poliéster y la composición de revestimiento según la presente invención se preparan usando tanto isosorbida como ácido láctico o un compuesto derivado del mismo como compuestos derivados de biomasa y, de este modo, son ecológicos y permiten la formación de películas de revestimiento con superior dureza, resistencia a la contaminación, resistencia hidrolítica, procesabilidad y resistencia al rayado y de este modo son útiles para aplicaciones de revestimientos industriales que incluyen el revestimiento de lados interiores de latas, electrodomésticos y materiales exteriores de construcción.

10 Mejor modo

De aquí en adelante, la presente invención se describirá en detalle.

15 El aglomerante de resina de poliéster para revestimiento según la presente invención se copolimeriza con un componente diácido, un componente dialcohol y ácido láctico o un compuesto derivado del mismo y de este modo, tiene una estructura en la que un resto diácido obtenido a partir del componente diácido, un resto dialcohol obtenido a partir del componente dialcohol y un resto hidroximonoácido obtenido a partir del ácido láctico o un compuesto derivado del mismo se repiten.

20 El componente diácido usado para la preparación del copolímero de aglomerante de resina de poliéster para revestimiento comprende un componente ácido dicarboxílico seleccionado del grupo que consiste en un componente ácido dicarboxílico aromático de C8 a C14 y un componente ácido dicarboxílico alifático de C4 a C12. El componente ácido dicarboxílico aromático de C8 a C14 comprende un componente ácido dicarboxílico aromático comúnmente usado para la preparación de resinas de poliéster, tal como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico, por ejemplo, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico y ácido difenildicarboxílico, y el componente ácido dicarboxílico alifático de C4 a C12 comprende un componente ácido dicarboxílico alifático lineal, ramificado o cíclico comúnmente usado para la preparación de resinas de poliéster, como el ácido ciclohexanodicarboxílico, por ejemplo, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,3-diclohexanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido sebáico, ácido succínico, ácido isodecilsuccínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido glutárico y ácido azelaico. El componente ácido dicarboxílico se puede usar solo o en combinación de dos o más tipos de los mismos y es preferentemente ácido tereftálico, ácido isoftálico o una mezcla de los mismos. Con respecto a la cantidad total del componente diácido, un contenido del componente ácido tereftálico y/o ácido isoftálico es preferentemente de 70 a 100% en moles, por ejemplo, de 70 a 99% en moles, de 70 a 95% en moles o similares, y el componente restante es otro componente ácido dicarboxílico aromático o alifático, excluyendo el ácido tereftálico y/o ácido isoftálico. Aquí, cuando un contenido del componente ácido tereftálico y/o ácido isoftálico es excesivamente bajo, la dureza puede disminuir después del revestimiento debido a la Tg excesivamente baja de la resina de poliéster. En la presente memoria descriptiva, la expresión "componente ácido tereftálico" o similar quiere decir ácido tereftálico, un éster alquílico del mismo (éster alquílico inferior de C1 a C4 tal como éster de monometilo, monoetilo, dimetilo, dietilo o dibutilo) y/o un componente derivado que forma éster tal como un anhídrido de ácido del mismo, y el componente ácido tereftálico reacciona con un componente glicol para formar un resto tereftaloilo. Además, en la presente memoria descriptiva, el resto diácido, el resto dialcohol y el resto hidroximonoácido quieren decir residuos que quedan después de la retirada de hidrógeno, grupos hidroxilo y grupos alcoxi cuando los componentes diácido, dialcohol e hidroximonoácido se polimerizan a poliésteres mediante una reacción de condensación común. Por consiguiente, la resina de poliéster según la presente invención tiene una estructura en la que se inserta un resto hidroximonoácido en una estructura de poliéster ordinaria en la que se repiten alternativamente los restos diácido y los restos dialcohol. El componente dialcohol usado aquí, con respecto a la cantidad total del componente dialcohol, comprende (i) de 10 a 55% en moles, más preferentemente de 30 a 50% en moles de isosorbida (1,4:3,6-anhidroglucitol) y (ii) de 45 a 90% en moles, más preferentemente 50 a 90%, lo más preferentemente de 70 a 90% en moles de glicol seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propanodiol (tal como 1,2-propanodiol o 1,3-propanodiol), butanodiol (tal como 1,4-butanodiol), pentanodiol, hexanodiol (tal como 1,6-hexanodiol), neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol), 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, tetrametilciclobutanodiol y mezclas de los mismos, como un monómero de copolimerización para asegurar la solubilidad de una resina de poliéster en un solvente industrial.

55 El ácido láctico o un compuesto derivado del mismo usado para la presente invención es un compuesto que tiene tanto propiedades de ácido como propiedades de alcohol y los ejemplos del mismo incluyen ácido D-láctico, ácido L-láctico y D- o L-lactida producida a partir de ácido láctico. Un contenido del ácido láctico o un compuesto derivado del mismo es de 1 a 50% en peso, preferentemente de 10 a 45% en peso, más preferentemente de 15 a 40% en peso, con respecto a la cantidad total de reactantes de polimerización de resina. El ácido láctico o un compuesto derivado del mismo se usa preferentemente en una gran cantidad con tal de que no tenga efectos negativos sobre las propiedades físicas (resistencia térmica, color o similares) de la resina de revestimiento. Sin embargo, cuando la cantidad de la misma es excesivamente alta, la dureza y la solubilidad en disolvente de la resina de poliéster se pueden deteriorar. Con respecto a la resina de poliéster según la presente invención, con respecto a la cantidad total

de materias primas de polimerización de resina de poliéster, un contenido de un componente de materia prima de biomasa que contiene la isosorbida, y el ácido láctico o un compuesto derivado del mismo es preferentemente de 5 a 70% en peso, más preferentemente de 20 a 60% en peso, lo más preferentemente de 30 a 50% en peso, y un contenido de un compuesto derivado de recursos de petróleo que comprende los componentes diácido y dialcohol es de 30 a 95% en peso, preferentemente de 40 a 80% por peso. Cuando el contenido del componente de materia prima de biomasa es menor del 5% en peso, el uso de la materia prima de biomasa no tiene sentido y cuando el contenido de la misma excede el 70% en peso, la solubilidad en disolvente, las propiedades de revestimiento o similares de la resina de poliéster preparada pueden ser pobres.

A continuación, se describirá en detalle un método para preparar la resina de poliéster según la presente invención. Primero, (i) un componente diácido que comprende un componente ácido dicarboxílico aromático, un componente ácido dicarboxílico alifático o similares, (ii) un componente dialcohol que comprende de 1 a 60% en moles de isosorbida, y por ejemplo, de 1 a 90% en moles de etilenglicol y opcionalmente otro componente glicol, y (iii) de 1 a 50% en peso de un reactivo de polimerización que comprende ácido láctico o un compuesto derivado del mismo, con respecto a la cantidad total de reactantes de polimerización de resina, se someten a esterificación o transesterificación a presión de 0.1 a 3,0 kgf/cm<sup>2</sup> y a una temperatura de 200 a 300°C durante un tiempo de retención medio de 100 minutos a 10 horas. A continuación, el producto de esterificación o transesterificación se somete a policondensación a una presión reducida de 400 a 0,1 mmHg y a una temperatura de 240 a 300°C durante un tiempo medio de retención de 1 a 10 horas para preparar un aglomerante de resina de poliéster según la presente invención (b). Preferentemente, el vacío final de la reacción de policondensación es menor de 2,0 mmHg, y las reacciones de esterificación y policondensación se llevan a cabo bajo una atmósfera de gas inerte.

El método para preparar la resina de poliéster según la presente invención se describirá con más detalle. En la preparación de un poliéster de copolimerización usando el componente diácido tal como ácido tereftálico, el componente dialcohol tal como isosorbida, y ácido láctico y similares, los componentes diácido y dialcohol se añaden de manera tal que una relación molar del componente diácido al componente dialcohol es de 1,05 a 3,0. se añade adicionalmente de 1 a 50% en peso de ácido láctico o un compuesto derivado del mismo, con respecto a la cantidad total de reactantes de polimerización de resina, y la reacción de esterificación se realiza a una temperatura de 200 a 300°C, preferentemente de 240 a 260°C, más preferentemente de 245 a 255°C y a una presión elevada de 0,1 a 3,0 kgf/cm<sup>2</sup>, preferentemente de 0,2 a 2,0 kgf/cm<sup>2</sup>. Aquí, cuando la relación molar del componente dialcohol al componente diácido es menor de 1,05, queda componente ácido sin reaccionar durante la reacción de polimerización y la transparencia de la resina se puede deteriorar, y cuando la relación molar excede de 3,0, la eficiencia de producción de la resina se puede deteriorar debido a una velocidad de reacción de polimerización excesivamente baja. El tiempo de reacción de esterificación (tiempo medio de retención) es comúnmente de alrededor de 100 minutos a alrededor de 10 horas, preferentemente de alrededor de 2 horas a alrededor de 500 minutos y se cambia según la temperatura y presión de reacción, y la relación del componente diácido al componente dialcohol. Cuando el procedimiento de preparación de la resina de poliéster se divide en una reacción de esterificación (primera etapa) y una reacción de policondensación (segunda etapa), no se requiere un catalizador para la reacción de esterificación, pero se puede usar para reducir el tiempo de reacción.

Después de la reacción de esterificación, se realiza la reacción de policondensación. Antes del inicio de la reacción de policondensación, se puede añadir un catalizador de policondensación, un estabilizador o similares a un producto de reacción de esterificación. Como catalizador de policondensación, se puede seleccionar apropiadamente por lo menos uno de los compuestos ordinarios basados en titanio, germanio, antimonio, aluminio y estaño. Cuando se usa el catalizador basado en germanio entre estos compuestos, el color de la resina de poliéster es ventajosamente excelente, cuando se compara con los catalizadores basados en antimonio y basados en titanio. Como estabilizador añadido durante la reacción de policondensación, generalmente se puede usar un compuesto de fósforo como ácido fosfórico, fosfato de trimetilo o fosfato de trietilo, y una cantidad del estabilizador añadido es de 10 a 100 ppm con respecto al peso final de poliéster, basado en la cantidad de fósforo elemental. Cuando la cantidad de estabilizador añadido es menor de 10 ppm, el polímero (poliéster) puede amarillear debido a efectos de estabilización insuficientes, y cuando su cantidad excede de 100 ppm, no se puede obtener un polímero con un alto grado de polimerización deseado. Además, un agente colorante añadido para mejorar el color del polímero es acetato de cobalto y la reacción de policondensación se realiza generalmente de 240 a 300°C, preferentemente de 250 a 290°C, más preferentemente de 260 a 280°C y a una presión reducida de 400 a 0,1 mmHg. La condición de presión reducida tiene como objetivo retirar un subproducto de la reacción de policondensación, por ejemplo, glicol. La reacción de policondensación se realiza durante un tiempo requerido para obtener una viscosidad intrínseca deseada, por ejemplo, durante un tiempo medio de retención de 1 a 10 horas. En la polimerización del poliéster según la presente invención, si es necesario, además del componente diácido, el componente dialcohol y el ácido láctico o un compuesto derivado del mismo, se puede añadir adicionalmente una pequeña cantidad (por ejemplo, de 0 a 10% en moles, específicamente de 0,1 a 10% en moles, de la cantidad total de reactantes) de componente triácido y/o alcohol trivalente (por ejemplo, ácido trimelítico, trimetilolpropano o similares). La resina de poliéster según la presente invención tiene una viscosidad intrínseca medida a 35°C después de que la resina de poliéster se disuelve en orto-clorofenol (OCP) a una concentración de 1,2 g/dl, de 0,15 g/dl o más, preferentemente 0,5 g/dl o más. El aglomerante de resina de poliéster según la presente invención generalmente tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 2000 a 20000, preferentemente de 5000 a 15000, y generalmente tiene un valor de hidroxilo de 2 a 60 mg KOH/g, preferentemente de 5 a 50 mg KOH/g, generalmente tiene un valor de ácido de 0,1 a

20 mg KOH/g, preferentemente de 1 a 5 mg KOH/g, y preferentemente tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de 80 a 150°C, más preferentemente de 80 a 120°C, lo más preferentemente de 80 a 105°C. Cuando el peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) está fuera del intervalo definido anteriormente, las propiedades físicas de la película de revestimiento se pueden deteriorar, y cuando el valor de hidroxilo y el valor de ácido son excesivamente altos, se pueden generar defectos en la apariencia externa y un fenómeno de levantamiento debido al curado rápido en el horneado a alta temperatura (curado provocado por el tratamiento térmico). Además, cuando la temperatura de transición vítrea es excesivamente alta, la procesabilidad de la película de revestimiento se puede deteriorar y cuando la temperatura de transición vítrea es excesivamente baja, la dureza de la película de revestimiento se puede deteriorar.

La composición de revestimiento según la presente invención es una composición de revestimiento basada en disolvente y comprende de 10 a 60% en peso, preferentemente de 15 a 50% en peso, más preferentemente de 20 a 45% en peso del aglomerante de resina de poliéster y el resto, preferentemente de 30 a 90% en peso, más preferentemente de 35 a 85% en peso, incluso más preferentemente de 40 a 71% en peso, lo más preferentemente de 44 a 64% en peso de un disolvente orgánico, con respecto a la cantidad total de la composición de revestimiento. Cuando el contenido de la resina de poliéster es excesivamente bajo, la viscosidad del revestimiento se deteriora excesivamente, y cuando el contenido de la misma es excesivamente alto, las propiedades del revestimiento pueden ser pobres debido a la viscosidad excesivamente alta. Además, si es necesario, la composición de revestimiento según la presente invención puede comprender además de 3 a 13% en peso de un agente de reticulación, de 0,1 a 1,5% en peso de un catalizador de curado, de 0,3 a 10% en peso de un aditivo de deslizamiento, de 0,5 a 1.0% en peso de un agente de nivelación, de 0,5 a 1.0% en peso de un agente desespumante y de 0 a 40% en peso, preferentemente de 10 a 30% en peso de un pigmento. De aquí en adelante, se describirán en detalle los respectivos componentes de la composición de revestimiento.

#### 1. Agente de reticulación

Un agente de reticulación forma una película de revestimiento junto con un componente aglomerante de resina de poliéster, se puede usar un agente de reticulación ordinario como agente de reticulación sin limitación, y los ejemplos del mismo incluyen agentes de reticulación basados en melamina, isocianato, carbodiimida, epoxi. Como agentes de reticulación basados en melamina, se pueden usar una resina de melamina que contiene un grupo amino o un grupo butoxi y una resina de melamina que contiene un grupo metoxi. La resina de melamina que contiene un grupo amino o un grupo butoxi es ventajosa para mejorar la dureza de la película de revestimiento, pero tiene los inconvenientes de baja velocidad de reacción en el horneado a alta temperatura y mala procesabilidad, en comparación con las resinas de metoximelamina, cuando se usa un catalizador ácido. Por otra parte, cuando la resina de metoximelamina se usa junto con el catalizador ácido, la velocidad de reacción de curado es alta y la procesabilidad de la película de revestimiento es excelente, pero la dureza de la película de revestimiento es relativamente pobre. Por consiguiente, en la presente invención, con el fin de mantener el equilibrio entre la dureza y la procesabilidad de la película de revestimiento, se usa preferentemente una mezcla de una resina de melamina de tipo amino o butoxi y una resina de melamina de tipo metoxi en una relación en peso de 0,3:1 a 0,5:1. Cuando una relación de mezcla de la resina de melamina de tipo amino o butoxi es menor de 0,3, la procesabilidad de la película de revestimiento es excelente, pero la dureza de la superficie de la película de revestimiento se deteriora, y cuando la relación de mezcla excede de 0,5, la procesabilidad de la película de revestimiento es pobre y la viscosidad se incrementa excesivamente durante el almacenamiento del revestimiento. La composición de revestimiento de la presente invención usa de 2 a 8% en peso de una resina de melamina metiléterificada que tiene un grupo metoxi y de 1 a 5% en peso de una resina de melamina que tiene un grupo amino o un grupo butoxi. La suma de los agentes de curado es de 3 al 13% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de revestimiento. Los ejemplos de la resina de melamina de tipo metoxi incluyen CYMEL 303 y CYMEL 301 producidos por Cytec Industries Inc., BE 3747 y BE 3745 producidos por BIP Co., Ltd., RESIMENE 745 producido por Monsanto Company y similares. Los ejemplos de la resina de melamina de tipo amino o butoxi incluyen CYMEL 325 y CYMEL 327 producidos por Cytec Industries Inc., BE 3748 y BE 3040 producidos por BIP Co., Ltd., RESIMENE 717 producido por Monsanto Company y similares. Además, se pueden usar agentes de curado basados en isocianato, carbodiimida y epoxi como agentes de reticulación. Cuando una cantidad de agente de reticulación usada es excesivamente pequeña, la película de revestimiento no está lo suficientemente curada y las propiedades físicas, tales como la resistencia a los disolventes o la dureza de la película de revestimiento, son pobres, y cuando la cantidad de los mismos es excesivamente alta, las propiedades físicas generales de la película de revestimiento pueden ser pobres dado que el agente de reticulación actúa como un material extraño.

#### 2. Catalizador de curado

El catalizador de curado que se puede usar para la composición de revestimiento de la presente invención funciona para facilitar el curado de la película de revestimiento, se puede usar un catalizador de curado ordinario sin limitación, se prefieren los catalizadores de curado basados en ácido sulfónico, aminas y estaño, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen sustancias obtenidas neutralizando el ácido sulfónico tales como el ácido p-toluenosulfónico (p-TSA), el ácido dinonilnaftalensulfónico (DNNSA), el ácido dinaftalenodisulfónico (DNNSA) o el ácido fluorosulfónico, con amina o epoxi. La amina o epoxi se añade para bloquear la reacción catalítica, y los ejemplos de la amina incluyen aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias y similares. En general, la amina primaria provoca un cambio de color, tal como el amarilleo de una película de revestimiento y la amina

terciaria provoca la contracción de la superficie de la película de revestimiento al usar una cantidad excesiva. Por consiguiente, se prefiere el uso de amina secundaria. Los ejemplos de aminas secundarias incluyen dietilamina, diisopropilamina, diisopropanolamina, di-n-propilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, di-sec-butilamina, dialilamina, diamilamina, N-etil-1,2-dimetilpropilamina, N-metilhexilamina, di-n-octilamina, piperidina, 2-pipecolina, 3-pipecolina, 4-pipecolina, morfolina y similares. La resistencia a la contaminación de la película de revestimiento se puede mejorar añadiendo una cantidad activa de la amina a la composición de revestimiento. Cuando se usa un catalizador no neutralizado con amina o epoxi, la viscosidad se puede incrementar después del almacenamiento del revestimiento, o las propiedades físicas de la película de revestimiento se pueden deteriorar. Los ejemplos de ácidos p-toluenosulfónicos disponibles comercialmente incluyen NACURE 2500, NACURE 2510 y NACURE 2530 producidos por King Co., Ltd., los ejemplos de DNNSA disponibles comercialmente incluyen NACURE 1323, NACURE 1419 y NACURE 1557 producidos por King Co., Ltd., los ejemplos de DNNSA disponibles comercialmente incluyen NACURE 3525, NACURE 3525 y NACURE 3327 producidos por King Co., Ltd., y los ejemplos de ácidos fluorosulfónicos disponibles comercialmente incluyen FC520 producido por 3M Company. Además, como catalizador de curado auxiliar, se puede usar ácido p-toluenosulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico (DNNSA) o similares, neutralizados con amina terciaria. El catalizador de curado está presente en una cantidad de 0,1 a 1,5% en peso, con respecto a la cantidad total de la composición de revestimiento. Cuando la cantidad del catalizador de curado es excesivamente pequeña, las propiedades físicas, tales como una dureza suficiente, de la película de revestimiento, no se obtienen debido al largo tiempo de curado, y cuando la cantidad de las mismas es excesivamente alta, el catalizador de curado actúa como un material extraño y de este modo puede provocar deterioro en las propiedades físicas generales de la película de revestimiento.

### 3. Disolvente

La composición de revestimiento de la presente invención comprende un disolvente orgánico en consideración a la facilidad de manejo, la trabajabilidad del revestimiento o similares. Como disolvente orgánico, se puede usar cualquier disolvente orgánico sin limitación, con tal de que se disperse una resina de poliéster y otros componentes y se retire fácilmente. Como disolvente orgánico, se puede usar un disolvente hidrocarburo aromático, éster de glicol, éter de glicol, cetona o alcohol solo o una combinación de los mismos. Los ejemplos del disolvente basado en hidrocarburo aromático incluyen tolueno, xileno, kocosol (# 100, # 150) comercialmente disponible de SK Energy Corporation y similares, los ejemplos del disolvente glicol basado en éster incluyen acetato de etilo, acetato de (n)-butilo, acetato de celulosa, monometilacetato de propilenglicol, diacetato de etilenglicol, etilenglicol-dietil-éter, etilenglicol-dimetil-éter, etilenglicol-monobutil-éter, etilenglicol-monoetil-éter, acetato de 3-metoxibutilo y similares. Los ejemplos del disolvente glicol basado en éter incluyen metilcellosolve, etilcellosolve, etilenglicol-butil-éter, dietilenglicol-metil-éter, dietilenglicol-etil-éter, dietilenglicol-butil-éter y similares, los ejemplos del disolvente basado en cetona incluyen acetona, acetonitrilo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona y similares, los ejemplos del solvente basado en alcohol incluyen etanol, isopropanol, n-butanol, alcohol amílico, ciclohexanol y similares, y también se pueden usar otros solventes tales como cloroformo, cresol, hexano, tetrahidrofurano, isoforona y éteres dibásicos. El disolvente constituye el componente restante (el resto) de la cantidad total de la composición de revestimiento. Cuando una cantidad del disolvente usado es excesivamente pequeña, la adhesividad de la película de revestimiento se puede deteriorar y cuando la cantidad del mismo es excesivamente alta, se requiere desventajosamente un largo período de tiempo para el secado.

### 4. Otro Aditivo

El aditivo de deslizamiento que puede estar contenido en la composición de revestimiento de la presente invención funciona para prevenir la formación de rayado por parte de los operadores durante el moldeo, y la formación de rayado por las uñas de los usuarios de electrodomésticos. Un aditivo de deslizamiento ordinario se puede usar sin limitación. Los ejemplos del aditivo de deslizamiento incluyen ceras de polietileno (PE), ceras de politetrafluoroetileno (PTFE), ceras de PTFE/PE y similares. Se usó preferentemente una cantidad de la cera de polietileno del 3 al 5% en peso con respecto a la cantidad total de la composición de revestimiento. Cuando la cantidad está por debajo de este intervalo, puede que no se imparta suficiente propiedad de deslizamiento a la película de revestimiento, y cuando la cantidad excede de este intervalo, el brillo de la película de revestimiento se puede deteriorar. Cuando se usa la cera de PTFE, la orientación a la superficie es lenta durante el curado de la película de revestimiento, dado que la dureza del PTFE es alta, pero el peso del PTFE es mayor que el de una resina, y la apariencia exterior de la película de revestimiento es áspera y la propiedades de deslizamiento no se ejerce suficientemente debido al alto punto de fusión del PTFE. Por consiguiente, se prefiere una cera que contenga una combinación de PTFE y PE porque es posible un equilibrio superior entre las propiedades físicas respectivas dado que una cera de PE tiene una orientación de superficie superior, pero un bajo efecto de deslizamiento, mientras que el PTFE tiene un efecto de deslizamiento superior, pero tiene problemas de orientación de superficie. Tal combinación de cera de PTFE/PE se debe preparar usando una máquina de dispersión de alta velocidad. El objetivo es obtener un producto que tenga una estructura en la que una cera de PTFE esté adherida alrededor de una cera de PE que tiene una baja densidad, es decir, una estructura en la que una cera de PTFE está adherida alrededor de una cera de PE que tiene un gran tamaño de partícula por fuerza electrostática. Una película de revestimiento que usa tal cera de este tipo de combinación tiene una dureza superior y suficiente propiedad de deslizamiento, pero el aspecto exterior de la película de revestimiento se deteriora cuando las partículas de cera de PTFE/PE son excesivamente grandes. Por esta razón, la cera de PTFE/PE tiene preferentemente un diámetro de partícula de 3 µm o menos. Cuando se usa un exceso del aditivo de deslizamiento, el brillo de la película de

revestimiento se puede deteriorar. Los ejemplos de productos de cera disponibles comercialmente incluyen MPI-31, F-600XF y similares producidos por Micro Powder Inc. Co., Ceraflour 995 y Ceraflour 996 producidos por BYK, y SL-524 y SL-409 producidos por Daniel Products Inc. Mientras tanto, los aceites de silicona convencionales no son preferibles para su uso como aditivos de deslizamiento, ya que la tensión superficial de tales aceites de silicona es excesivamente baja y la trabajabilidad continua con rodillo de revestimiento es mala. Además, para mejorar la trabajabilidad, se usa un aditivo tal como arcilla, amida o sílice pirógena en una cantidad de 0,1 a 1% en peso.

Además, para mantener la uniformidad de la película de revestimiento y mejorar la propiedad desespumante durante el revestimiento, se puede usar un agente de nivelación acrílico, de vinilo o silicona ordinario y un agente de desespumado ordinario. Los ejemplos de agentes de nivelación y agentes desespumantes disponibles comercialmente incluyen DISPARLON L-1980, DISPARLON L-1984 y DISPARLON AP-30 producidos por Kusumoto Chemicals Ltd., y BYK 356 y BYK 410 producidos por BYK Company y similares. Además, la composición de revestimiento de la presente invención se puede usar como una composición de revestimiento transparente que no contiene pigmento, o se puede usar como una composición de revestimiento de color que contiene un pigmento de color. Los ejemplos de pigmento de color incluyen pigmentos de color orgánicos tales como azul de cianina o verde de cianina, que son pigmentos de color aplicables al campo de la composición de revestimiento, y pigmentos de color inorgánicos tales como óxido de titanio, óxido de hierro, negro de carbono, amarillo de cromo y varios pigmentos para hornear. Además, la composición de revestimiento de la presente invención puede comprender cargas tales como talco, arcilla, sílice, mica y alúmina, y cargas metálicas o no metálicas y similares. Cuando una cantidad del pigmento usado es excesivamente alta, la adhesividad de la película de revestimiento seco, la dispersabilidad del pigmento y similares se pueden deteriorar.

#### Modo de invención

De aquí en adelante, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Los siguientes ejemplos se proporcionan solo para ilustración y no se debe interpretar que limitan el alcance de la presente invención. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, a menos que se indique lo contrario, "parte" o "%" de la unidad quiere decir "parte en peso" o "% en peso", TPA quiere decir ácido tereftálico, IPA quiere decir ácido isoftálico, AA quiere decir ácido adípico, TMA quiere decir ácido trimelítico, ISB quiere decir isosorbida (1,4:3,6-dianhidroglucitol), EG quiere decir etilenglicol, NPG quiere decir neopentilglicol, TMP quiere decir trimetilolpropano y lactida quiere decir L-lactida. Un método de ensayo de la calidad del polímero y la composición de revestimiento es el siguiente.

(1) Viscosidad intrínseca (IV): se disolvió un polímero en ortoclorofenol a 150°C a una concentración de 0,12% y se midió la viscosidad intrínseca del polímero en un baño a temperatura constante de 35°C usando un viscosímetro Ubbelohde.

(2) Resistencia térmica (Tg): temperatura de transición vítrea (temperatura de transición vidrio-goma: Tg) medida a una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min después del 2º barrido.

(3) Peso molecular promedio en número: el peso molecular promedio en número de una disolución de una resina de poliéster de copolimerización en tetrahidrofurano se midió por cromatografía de gases usando poliestireno como estándar.

(4) Contenido biológico (%): una suma del contenido de los componentes respectivos de las materias primas de polimerización de biomasa en resina medida usando un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de 600 MHz.

(5) Contaminación mágica: se revistió una placa de acero revestida de zinc con un grosor de 0,5 mm con una composición de revestimiento (revestimiento) y se secó en un secador de aire caliente a 270°C durante 50 segundos para producir una placa de acero revestido. Se formaron líneas en la lámina de acero usando rotuladores mágicos aceitosos rojos, azules y negros, se dejaron reposar durante 30 minutos y se limpiaron con una gasa humedecida con xileno, y se observó la presencia de rastros.

(6) Dureza del lápiz: la dureza del revestimiento de la misma lámina de acero que la usada en la "contaminación mágica" se midió utilizando un lápiz Mitsubishi.

(7) Procesabilidad: cuando se insertó la misma lámina de acero que la usada en la "contaminación mágica" entre láminas de acero del mismo grosor y se dobló completamente 180 grados, el número de láminas de acero insertadas cuando no se generan grietas en la película de revestimiento se observó usando una lupa de 30 aumentos.

(8) Desgaste acelerado: después de que se ensayó la misma lámina de acero revestido que la usada en la "contaminación mágica" usando un medidor de desgaste acelerado QUV (producido por Q-Panel Lab Products) durante 7000 horas, una relación de mantenimiento de brillo con respecto al brillo inicial se representó como porcentaje (%). Se usaron ciclos que incluyen condensación a 50°C durante 4 horas y radiación UV QUV-A (340 nm) a la misma temperatura durante 8 horas como condiciones de ensayo de desgaste acelerado.

Ejemplos 1 a 3 y Ejemplos comparativos 1 a 2

A. Preparación del poliéster de copolimerización.

5  
10

Según la composición mostrada en la siguiente Tabla 1, se añadieron un componente ácido y un componente alcohol a un matraz de 3 bocas de 500 ml, se le añadieron adicionalmente 200 ppm de un catalizador basado en germanio y 70 ppm de un estabilizador basado en fosfato, y la reacción de esterificación se realizó calentando a de 240 a 300°C. Cuando el agua como subproducto se eluyó al exterior de un sistema del 70 al 99%, se realizó la reacción de policondensación y se completó la polimerización a una viscosidad predeterminada. El catalizador y el estabilizador se añadieron en unidades de ppm con respecto a la cantidad total de materia prima, en base a los respectivos elementos centrales de catalizador y moléculas de estabilizador. Las propiedades del poliéster obtenido de este modo se midieron y se muestran en la Tabla 1.

El ejemplo 4 es un ejemplo de referencia

Tabla 1

Apartados	Nombres de las materias primas	Ejemplos						Ejemplos comparativos				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
Componente ácido (g)	TPA	17,3	16,0	12,0	20,1	17,3	17,3	21,5	20,0	18,2	21,5	21,5
	IPA	35,2	32,5	24,5	20,1	35,2	35,2	43,6	40,5	18,2	43,6	43,6
	AA	-			10,5	-	-	-	-	9,4	-	-
	TMA	-	-	-	-	2,6	-	-	-	-	3,1	-
Componente alcohol (g)	EG	4,9	0	0	4,9	4,9	4,9	6,1	0	6,1	6,1	6,1
	NPG	18,1	16,7	12,6	18,1	18,1	18,1	22,4	20,9	22,4	22,4	22,4
	ISB	18,5	27,7	20,9	18,5	18,5	18,5	22,9	34,6	22,9	22,9	22,9
	TMP	-	-				1,9	-	-	-	-	2,3
Componente ácido láctico (g)	Lactida	19,6	19,8	39,6	19,6	19,6	19,6	0	0	0	0	0
Propiedades	IV (dl/g)	0,35	0,29	0,32	0,42	0,37	0,36	0,31	0,25	0,39	0,34	0,33
	Tg (°C)	84	103	95	56	83	80	93	112	65	92	90
	Mn	9200	7800	8600	12000	7800	8100	8900	7300	11000	7600	7800
	Biocontenido (%)	33	41	54	33	32	32	18	29	18	17	17

B. Preparación de material de revestimiento

15  
20

Cada resina de poliéster de copolimerización preparada en los ejemplos y ejemplos comparativos se disolvió en un disolvente mixto que consiste en acetato de cellosolve / ciclohexanona / Solvesso # 150 (30/30/40, relación en peso) para preparar una disolución de resina con un contenido de sólidos del 50% en peso, se preparó una mezcla de dispersión usando la disolución de resina que se muestra en la Tabla 2 y se preparó una composición de revestimiento mezclando la disolución como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 2

Mezcla de dispersión	
TiO <sub>2</sub> (tipo rutilo)	100 g
Disolución de resina al 50% en peso	110 g
Disolvente mixto acetato de cellosolve/Solvesso 150 (1/1)	50 g
Agente humectante: Modaflow (producto de Monsanto Company, EE.UU.)	0,1 g

Tabla 3

Mezcla de disolución	
Mezcla de dispersión	250 g
Disolución de resina al 50% en peso	71,4 g
Cymel 303 (producido por Cytec Industries Inc.)*	14,3 g
n-butanol	8,1 g
Disolución de acetato de dinonilnaftalenosulfonilo al 50%	4,0 g

- 5 C. Ensayo de propiedades físicas del material de revestimiento: Se revistió una placa de acero con el material de revestimiento preparado y se midieron las propiedades físicas de la película revestida. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

Apartados	Ejemplos						Ejemplos comparativos				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
Dureza de lápiz	1H	3H	2H	F	2H	2H	2H	4H	F	3H	3H
Resistencia de contaminación mágica	⊙o	⊙	⊙	o	⊙o	⊙o	⊙	⊙	o	⊙o	⊙o
Desgaste acelerado (mantenimiento del brillo)	93	99	95	90	93	93	95	99	96	94	94
Procesabilidad	1T	3T	2T	0T	2T	2T	4T	5T	1T	3T	3T

- 10 Como se puede ver en la Tabla 4 anterior, la resina aglomerante de poliéster y la composición de revestimiento según la presente invención comprenden grandes cantidades de isosorbida y ácido láctico o un compuesto derivado de él como compuestos derivados de biomasa y permiten la formación de películas de revestimiento con una superior dureza, resistencia a la contaminación, resistencia hidrolítica, procesabilidad y resistencia al rayado.

**Aplicabilidad industrial**

- 15 La resina aglomerante de poliéster y la composición de revestimiento según la presente invención son útiles para aplicaciones de revestimiento industrial que incluyen revestimiento de lados interiores de latas, electrodomésticos y materiales exteriores de construcción.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de revestimiento que comprende:  
de 10 a 60% en peso del aglomerante de resina de poliéster para revestimiento; y  
el resto un disolvente orgánico,
- 5 en la que el aglomerante de resina de poliéster para revestimiento se copolimeriza con un componente diácido que comprende de 70 a 100% en moles de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico con respecto a la cantidad total del componente diácido, un componente dialcohol que comprende de 10 a 55% en moles de isosorbida, con respecto a un componente dialcohol total, y de 1 a 50% en peso de ácido láctico o un compuesto derivado del mismo, con respecto a la cantidad total de reactantes de polimerización de resina,
- 10 en la que el aglomerante de resina de poliéster para revestimiento tiene una estructura en la que se repiten un resto diácido derivado del componente diácido, un resto dialcohol derivado del componente dialcohol y un resto hidroximonoácido derivado del ácido láctico o un compuesto derivado del mismo, y
- 15 el aglomerante de resina de poliéster tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 80°C a 150°C, siendo medida la temperatura de transición vítrea a una velocidad de elevación de la temperatura de 10°C/min después del 2º barrido.
2. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en disolventes basados en hidrocarburo aromático, éster de glicol, éter de glicol, cetona y alcohol y mezclas de los mismos.
3. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:
- 20 de 3 a 13% en peso de un agente de reticulación;  
de 0,1 a 1,5% en peso de un catalizador de curado;  
de 0,3 a 10% en peso de un aditivo de deslizamiento;  
de 0,5 a 1,0% en peso de un agente de nivelación;  
de 0,5 a 1,0% en peso de un agente desespumante; y
- 25 de 0 a 40% en peso de un pigmento.