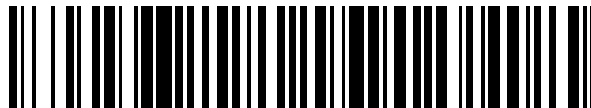


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 221**

51 Int. Cl.:

C08G 63/12 (2006.01)

C08G 63/20 (2006.01)

C08L 61/06 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2010 PCT/EP2010/067961**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2011 WO11064177**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2010 E 10781687 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 2504375**

54 Título: **Resinas de poliéster**

30 Prioridad:

26.11.2009 EP 09177277

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

21.11.2019

73 Titular/es:

ALLNEX AUSTRIA GMBH (100.0%)

Bundesstrasse 175

8402 Werndorf , AT

72 Inventor/es:

FEOLA, ROLAND;

GMOSER, JOHANN y

ETZ, OLIVER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 732 221 T3

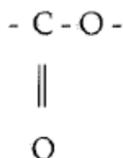
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Resinas de poliéster

5 La presente invención se refiere a resinas de poliéster, un proceso para su preparación y un método de uso de las mismas. Particularmente, se refiere a resinas de poliéster que tienen segmentos duros y blandos, hechos de eductos (productos de partida) que comprenden eductos flexibles y eductos voluminosos, inflexibles. La invención también se refiere a mezclas de resinas fenólicas y estos poliésteres.

Las resinas de poliéster se conocen en el campo de los polímeros desde hace mucho tiempo. Se caracterizan por las unidades repetitivas.



10 en la cadena de polímero que se denomina comúnmente enlace éster o nexo éster. Los poliésteres generalmente se preparan a partir de ácidos polifuncionales, particularmente ácidos carboxílicos, y compuestos hidroxí polifuncionales, particularmente alcoholes o fenoles, en un proceso de condensación o poliesterificación, bajo formación de agua si se usan con eductos ácidos y compuestos hidroxí funcionales.

15 Hacer reaccionar ácidos y alcoholes implica la formación de agua y del poliéster deseado, en un proceso de condensación.

Los poliésteres también pueden prepararse mediante una poliadición de apertura de anillo de ésteres cíclicos (lactonas), o haciendo reaccionar derivados más reactivos de tales ácidos y compuestos hidroxí, tales como haluros de ácido, anhídridos de ácido o ésteres de ácidos con alcoholes volátiles como metanol, o ésteres de ácidos con enoles tales como alcohol isopropenílico que forman aldehídos o cetonas tras la transesterificación.

20 Para uso en resinas, los poliésteres de baja masa molar con una masa molar de menos de 10 kg/mol se utilizan particularmente en la síntesis de poliuretanos (principalmente poliésteres hidroxifuncionales lineales o solo ligeramente ramificados), o como resinas alquídicas (de alcoholes di y polifuncionales, principalmente ácidos aromáticos di o polifuncionales, y ácidos grasos saturados y / o insaturados). Estos poliésteres pueden secarse al aire (resinas alquídicas basadas en ácidos grasos insaturados), o pueden reticularse mediante la adición de reticulantes adecuados que son polifuncionales o al menos difuncionales, y que reaccionan con grupos reactivos de poliéster, principalmente grupos hidroxilo que no participan en la reacción de poliesterificación o policondensación.

30 Otra clase importante de resinas de poliéster son los poliésteres insaturados que se copolimerizan con otros compuestos olefínicamente insaturados, como el estireno y los ésteres del ácido (met)acrílico. Estos poliésteres son preferiblemente de baja masa molar, y pueden curarse mediante polimerización iniciada por radicales, que puede inducirse térmicamente, mediante calentamiento o, por exposición a alta energía, como la luz UV u otra radiación. Los poliésteres de alta masa molar, especialmente tereftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno, se utilizan como polímeros termoplásticos, para uso en compuestos de moldeo por inyección, o como fibras termoplásticas (en su mayoría tereftalato de polietileno).

35 Los eductos comunes (materiales de partida) para la síntesis de resinas de poliéster alifáticas predominantemente lineales son el ácido adípico y también, en menor medida, otros ácidos dicarboxílicos alifáticos, como los ácidos succínico y glutárico, y los llamados ácidos diméricos hechos de ácidos grasos insaturados por dimerización, y también, ácidos hidroxicarboxílicos que tienen un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo, tales como ácido 6-hidroxicaproico, ácido 5-hidroxi-valérico, ácido 4-hidroxibutírico y ácido láctico. Los ácidos aromáticos como el ácido isoftálico y sus otros isómeros se agregan a veces como modificadores. Se usan ácidos trifuncionales o funcionales superiores, principalmente en mezcla con ácidos difuncionales, para impartir ramificación a los poliésteres formados. La fracción de masa de estos eductos ácidos de funcionalidad superior en la masa total de eductos ácidos debe limitarse para evitar la formación de estructuras altamente reticuladas y, por lo tanto, quebradizas.

40 Como componentes hidroxilo, etilenglicol, dietilenglicol, dial 1,2-propano, dial 1,3- y 1,4-butano, neopentil glicol y dial 1,6-hexano son los compuestos más comunes; los poliésteres ramificados se fabrican mediante el uso de alcoholes polifuncionales tales como glicerol, trimetilol etano, trimetilol propano y los ensayos con isómeros de hexano, generalmente en combinación con los alcoholes dihidricos mencionados anteriormente. Como se mencionó anteriormente para los ácidos, la fracción de masa de compuestos hidroxí funcionales superiores también debe ser limitada. También es posible utilizar éteralcoholes tales como dihidroxí oligoetileno glicol o dihidroxí polietilenglicol o dihidroxí oligo-propilenglicol o dihidroxí poli-propilenglicol o los compuestos correspondientes que tienen unidades de oxibutileno, o mezclas de dos o más unidades diferentes de oxialquileno, como compuestos hidroxí que habitualmente aumentan la flexibilidad de los poliésteres que comprenden restos de estos compuestos.

Mientras que los poliésteres que se basan predominantemente en monómeros flexibles como los alcoholes alifáticos lineales y los ácidos alifáticos lineales son generalmente flexibles, pero blandos, los poliésteres basados en restos aromáticos o en restos cicloalifáticos o en restos alifáticos altamente ramificados son generalmente duros y quebradizos.

- 5 Ninguno de estos proporciona el equilibrio necesario de resistencia al impacto y adherencia, ambos asociados con la flexibilidad, que se desea en películas de recubrimiento sobre sustratos como metales o plásticos, si los sustratos recubiertos se someten a postformado, tales como embutición, embutición profunda y doblado. La misma combinación también es necesaria en el revestimiento de plástico si dichas piezas recubiertas están sujetas a astillado, o impacto, durante su aplicación.
- 10 En el curso de las investigaciones que llevaron a la presente invención, se ha encontrado que las combinaciones de monómeros "duros" y "blandos" en al menos una clase, ácido-funcional e hidroxifuncional, de un poliéster proporcionan un poliéster que tiene ambos buena elasticidad y resistencia al impacto, y buena adherencia, y también, suficiente dureza contra la abrasión y la indentación.

Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar un poliéster AB según la reivindicación 1.

- 15 Los términos "duro", voluminoso, inflexible y "blando" o flexible se definen a continuación para el propósito de la presente solicitud de patente:

el grupo A1 se denomina compuestos ácidos "duros",

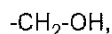
el grupo A2 se denomina compuestos ácidos "blandos",

el grupo B1 se conoce como compuestos hidroxifuncionales "duros",

- 20 y

el grupo B2 se conoce como compuestos hidroxifuncionales "blandos".

Un grupo "hidroximetilo" es, para los fines de esta invención, un grupo de fórmula



- 25 donde uno o ambos de los átomos de hidrógeno mostrados pueden estar sustituidos por los grupos R³ y R⁴ como se define a continuación.

Un átomo de carbono terciario se define para el propósito de esta invención como un átomo de carbono que tiene solo un átomo de hidrógeno unido directamente a él, un átomo de carbono cuaternario es un átomo de carbono que no tiene un átomo de hidrógeno unido directamente a él.

- 30 Un resto aromático se define para los fines de esta invención como un anillo aromático único, o dos o más anillos aromáticos que comparten átomos de carbono, como naftaleno, antraceno, perileno y pireno, o están directamente unidos entre sí, como difenilo o dinaftilo, o están unidos entre sí por un grupo seleccionado de $-\text{CR}^3=\text{CR}^4-$, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-$ donde ni R¹ ni R² son hidrógeno, y R³ y R⁴ pueden ser hidrógeno o (oxi)alquilo o (oxi)arilo o mixto (oxi)alquilo-arilo, donde (oxi) significa que cualquier grupo metileno puede estar sustituido con oxígeno, en donde dos átomos de oxígeno pueden no ser inmediatamente vecinos entre sí.

- 35 Ejemplos de compuestos B1 hidroxifuncionales "duros" son resorcinol, hidroquinona, 1,2-, 2,3-, 1,4-, 1,5-, 2,6- y 1,8-dihidroxinaftaleno, 1,2-propilenglicol, 1,2-dihidroxi-butano, neopentilglicol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3 y 1,2-dihidroxiciclohexano. Los compuestos duros de tri o polihidroxi son, p. ej., pentaeritritol, trimetiloletano, trimetilolpropano y trimetilolbutano. Otros compuestos dihidroxi o polihidroxi alifáticos duros son los compuestos di o polihidroxi policíclicos y los compuestos cíclicos o policíclicos di o polihidroxi insaturados, tales como dihidroxibornano o dihidroxinorbornano y bishidroxietilnorbornano.
- 40

Ejemplos de compuestos A1 diácidos "duros" son ácido maleico, ácido fumárico, ácidos itacónico, citracónico y mesacónico, ácido 2,3-dimetilsuccínico, ácido tetra y hexahidroftálico e isómeros de éstos. Los compuestos tri o poliácidos duros son ácidos alifáticos monocíclicos o policíclicos, como el ácido hexahidrotrimesico, y también ácidos aromáticos como el ácido trimelítico y el ácido trimésico, y el ácido naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílico.

- 45 En una realización preferida, tanto el componente ácido como el componente hidroxilo comprenden cada uno de al menos un compuesto duro y al menos uno blando.

Una fracción de cantidad de sustancia tiene la unidad 1, o mol / mol.

En una realización preferida, en el poliéster AB, al menos tres de a₁₁, a₂₁, b₁₁ y b₂₁ son al menos 5 cmol/mol.

- 50 En una realización más preferida, en el poliéster AB, están presentes al menos un compuesto A1 y al menos un compuesto A2, y la proporción entre a₁ y a₂ es de 0.2 a 5.

En una realización más preferida, en el poliéster AB, al menos un compuesto B1 y al menos un compuesto B2 están presentes, y la proporción entre b_1 y b_2 es de 0.04 a 2.

En una realización más preferida, en el poliéster AB, al menos un compuesto B1 y al menos un compuesto B2 están presentes, y la proporción entre b_1 a b_2 es de 0.06 a 1.5.

5 En una realización más preferida, en el poliéster AB, están presentes al menos dos compuestos según A1.

En una realización más preferida, en el poliéster AB, están presentes al menos dos compuestos según A2.

En una realización más preferida, en el poliéster AB, están presentes al menos dos compuestos según B1.

En una realización más preferida, en el poliéster AB, están presentes al menos dos compuestos según B2.

10 Si no hay ningún componente ácido "blando" A2, pero en el componente hidroxilo hay tanto compuestos B1 hidroxilo "duros" como B2 "blandos", se prefiere usar al menos dos compuestos A11 y A12 ácidos "duros", preferiblemente en una relación molar de 3 mol: 1 mol a 1 mol: 3 mol. Análogamente, si no hay ningún componente B2 hidroxilo "blando", pero ambos ácidos A1 "duros" y A2 "blandos" en el componente ácido, se prefiere usar al menos dos compuestos B11 y B12 hidroxilo "duros", preferiblemente en una relación molar de 3 mol: 1 mol a 1 mol: 3 mol.

15 No es necesario para el propósito de la presente invención que las propiedades de "duro" y "blando" se muestren como temperaturas de transición vítrea distintivas en una escala macroscópica, por lo general es suficiente y preferido tener rangos de fracciones de masa de compuestos hidroxilo y ácidos duros de 5% a 95% y blandos de 95% a 5%, donde el límite inferior preferiblemente se eleva al menos al 7.5% y el límite superior a no más del 92.5% si solo una clase de eductos, eductos funcionales hidroxilo o ácidos, están presentes en la mezcla de educto como "duro" y "blando". Lo mismo se aplica, por supuesto, para eductos que tienen ambos tipos de funcionalidades, hidroxilo y ácido.

20 Los poliésteres de la presente invención tienen una buena flexibilidad, pero también una buena dureza, y por lo tanto son muy adecuados para ser usados en películas y recubrimientos; mientras esta última muestra una buena resistencia química y mecánica, así como una excelente dureza de la película después del curado o la solidificación, la flexibilidad imparte resistencia a la fractura y resistencia a la deformación a la película o recubrimiento. Sin embargo, es la combinación de dureza y flexibilidad la que conduce a las propiedades deseables del rápido desarrollo de dureza y
25 resistencia al impacto de la película o recubrimiento.

No se podía esperar que la combinación de segmentos duros y blandos en una resina de poliéster condujera a esta combinación favorable de propiedades físicas.

Los poliésteres AB pueden prepararse mediante los procesos convencionales utilizados para la poliesterificación, preferiblemente en una reacción en la que los compuestos A de ácidos orgánicos di- o polifuncionales y los compuestos
30 B hidroxilo orgánicos di- o polifuncionales se mezclan y se calientan preferiblemente bajo una manta de nitrógeno, y también preferiblemente, bajo presión reducida, para eliminar el agua formada en la reacción de poliesterificación. También es posible utilizar agentes de arrastre como el xileno u otros disolventes orgánicos no miscibles con el agua, que forman un azeótropo con agua, y condensan los vapores formados, separando el agua y recirculando el agente de arrastre. Los catalizadores también se pueden usar para acelerar la reacción de poliesterificación, como los
35 catalizadores de estaño convencionales, mientras que es preferible para el contacto con alimentos usar catalizadores basados en Mg, Ca, Zn y Ti. Es preferible cuando se usan catalizadores mezclar los componentes hidroxilo funcionales B con el catalizador, y calentar la mezcla bajo gas inerte para desgasificar, y luego agregar una mezcla de los componentes ácido funcionales A y agentes de arrastre, y luego calentar a la temperatura de poliesterificación que suele estar entre 120 y 200°C. La reacción continúa hasta que se alcanza el grado deseado de policondensación, que
40 generalmente se controla al medir el índice de ácido o hidroxilo, o la viscosidad, de una muestra extraída de la mezcla de reacción. Cuando se completa la reacción, el agente de arrastre se separa por destilación, y el poliéster se descarga como una masa fundida, y luego se solidifica y se tritura, o se forma preferiblemente en gránulos en una banda de enfriamiento, o se disuelve en un disolvente apropiado, principalmente alcoholes etílicos alifáticos o mezclas de los mismos, como metoxipropanol o ésteres de etilenglicol o dietilenglicol.

45 Estos poliésteres se pueden usar como aglutinantes para composiciones de revestimiento. Su índice de hidroxilo está en el rango de 50 mg/g a 400 mg/g, dependiendo de la estequiometría utilizada. Un intervalo preferido es de 80 mg/g a 350 mg/g. Su índice de acidez es de 1 mg/g a 70 mg/g, preferiblemente de 2 mg/g a 60 mg/g. Estos poliésteres se pueden curar con agentes de curado comúnmente utilizados en combinación con resinas aglutinantes hidroxifuncionales como isocianatos polifuncionales, isocianatos polifuncionales rematados, reticulantes de
50 aminoplastos y reticulantes de fenoplastos.

Las composiciones de revestimiento preparadas a partir de ellas se pueden usar en una gran cantidad de sustratos, como metales, materiales termoplásticos, materiales termoplásticos reforzados y materiales termoestables que son materiales duroplásticos, materiales termoestables reforzados, vidrio y sustratos minerales, siendo los agentes de
55 refuerzo fibras naturales o artificiales, perlas de vidrio, minerales de relleno, harina de madera, o combinaciones de las mismas, prefiriendo metales donde muestran una excelente adhesión.

También se ha encontrado en los experimentos que han conducido a la presente invención que los poliésteres de la presente invención pueden mezclarse preferiblemente con resinas fenólicas para proporcionar aglutinantes para recubrimientos metálicos, particularmente para recubrimiento de latas, p.ej. revestimiento en el interior de latas.

5 Tales recubrimientos se han hecho principalmente a partir de mezclas de resinas fenólicas y resinas epoxi. Desde entonces, se han formulado objeciones contra el uso de resina epoxi en relación con los alimentos debido a su contaminación con monómeros residuales, en particular el éter diglicidílico del bisfenol A, también conocido como "BADGE". Se ha propuesto, en el documento EP 1 584 667 A1, proporcionar mezclas de resinas fenólicas con poliésteres carboxi funcionales ramificados. Aunque carece de productos derivados de BADGE y BADGE, se ha encontrado que estos sistemas todavía necesitan mejoras con respecto a la resistencia a la esterilización y la tinción con azufre.

10 Este objetivo se ha logrado proporcionando mezclas basadas en las resinas de poliéster AB de la presente invención con resinas fenólicas C. Estas mezclas se hacen preferiblemente mediante la mezcla de tal poliéster AB con una resina fenólica C en un rango de proporciones de masa de m (AB) : m (C) de 50 : 95 a 50 : 5.

15 Las resinas fenólicas C que pueden usarse preferiblemente para la invención son resoles, particularmente resoles eterificadas obtenidas mediante la reacción de fenólicos o mezclas o más de un fenol que tiene al menos un átomo de hidrógeno en el núcleo aromático en posición orto o para respecto a el grupo(s) hidroxilo con aldehídos, particularmente formaldehído, mediante catálisis alcalina, y que son subsecuentemente al menos parcialmente eterificados bajo condiciones ácidas con alcoholes lineares o ramificados, particularmente metanol y n- o iso- butanol. Se prefieren especialmente las resoles eterificadas con n- o iso-butanol que tienen una fracción de masa de al menos 20% de constituyentes derivados del cresol.

20 Se entiende por resoluciones parcialmente eterificadas, en el contexto de la presente invención, aquellas resoluciones en las que al menos el 20% de sus grupos hidroximetilo se eterifican con tales alcoholes alifáticos.

25 Los poliésteres AB se mezclan con las resinas fenólicas C y opcionalmente, los aditivos habituales como los agentes de nivelación, catalizadores de reticulación y disolventes para producir composiciones de revestimiento. Las composiciones de revestimiento obtenidas de este modo se utilizan preferentemente para el revestimiento de sustratos metálicos, en particular para el revestimiento interior de recipientes metálicos, tales como preferiblemente los que se utilizan como recipientes para alimentos. Estas composiciones de recubrimiento se aplican preferiblemente a una superficie metálica mediante pulverización, inmersión, cepillado, recubrimiento con cuchilla o recubrimiento con rodillo, y se curan horneando el sustrato revestido a una temperatura de 100°C a 250°C. Después del horneado, se forman películas amarillas o doradas que tienen una excelente adherencia al sustrato metálico incluso en situaciones de esfuerzo mecánico y buena resistencia contra las cargas habituales.

30 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos que no deben interpretarse como limitantes.

Ejemplos

Las siguientes definiciones se utilizan en el presente documento:

35 El índice de hidroxilo se define según DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240) como la relación de la masa de hidróxido de potasio m_{KOH} que tiene el mismo número de grupos hidroxilo que la muestra, y la masa m_B de esa muestra (masa de sólidos en la muestra para soluciones o dispersiones); la unidad habitual es "mg/g".

40 El índice de acidez se define, según DIN EN ISO 3682 (DIN 53 402), como la relación de esa masa m_{KOH} de hidróxido de potasio que se necesita para neutralizar la muestra bajo examen, y la masa m_B de esta muestra, o la masa de los sólidos en la muestra en el caso de una solución o dispersión; su unidad habitual es "mg/g".

Ejemplo 1. Síntesis de poliéster 1.

45 Se preparó una mezcla de 6,7 g de trimetilolpropano, 49.6 g de 1,6-hexanodiol y 46.7 g de ácido adípico. La mezcla se calentó bajo una manta de nitrógeno a 150°C a presión reducida de 25 hPa, y el agua formada se destiló. Tras una hora, la temperatura se incrementó a 180°C, y la reacción se continuó durante otras dos horas. Se había recogido un total de 92 g de agua. Una muestra extraída de la mezcla de reacción tenía un índice de hidroxilo de 213 mg/g y un índice de acidez de 4 mg/g. El poliéster resultante se vertió en una bandeja de acero para solidificar y luego se trituró. Se encontraron los mismos niveles de índice de acidez e hidroxilo para el poliéster resultante.

Ejemplo 2. Síntesis de poliésteres 2 a 9

50 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, con los eductos (reactivos) de la tabla 1. Se utilizan las abreviaturas siguientes:

TMP 1,1,1-tris-hidroximetil propano

CHM 1,2-bis-hidroximetil ciclohexano

ES 2 732 221 T3

- PG 1,2-dihidroxiopropano
 NPG 2,2-bis-hidroximetilpropano
 HD 1,6-dihidroxihexano
 DEG 2,2'-dihidroxi-dietil-eter
 5 BD 1,4-dihidroxi-butano
 TPG 1,2-bis(2-hidroxipropoxi)propano, "tripropileno glicol"
 IPA Ácido isoftálico
 TMA Anhídrido trimelítico
 THP Anhídrido tetrahidroftálico
 10 HHP Anhídrido hexahidroftálico
 CHA Ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico
 ADA Ácido adípico
 DFA Ácido graso dimérico (masa molar: 630 g/mol; índice de acidez: aprox. 192 mg/g)
 SBA Ácido sebácico
 15 Table 1 Polyesters 2 to 9

Polyester		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
OH "duro"	m/g	6.7	93.6	28.8	28.8 8.0	25.8 13.4	13.4	13.4 20.8	6.7		72
	n/mmol	50	650	200	200 60	340 100	100	100 200	50		500
	tipo	TMP	TMP	CHM	CHM TMP	PG TMP	TMP	TMP PG	TMP		CHM
OH "blando"	m/g	49.6		10.6 19.8	19.8 19.2	118	76.8 70.8	94.4	153.6	59.0	
	n/mmol	420		100 200	220 100	1000	400 600	800	800	500	
	tipo	HD		DEG BD	BD TPG	HD	TPG HD	HD	TPG	HD	
Ácido "duro"	m/g	53.1	19.2	26.6 19.2	15.4 33.2	27.5 26.6	16.6 22.8	16.6 34.4	9.6 24.9		58.1
	n/mmol	320	100	160 100	100 200	160 160	100 150	100 200	50 150		350
	tipo	IPA	TMA	IPA TMA	HHP IPA	CHA IPA	IPA THP	IPA CHA	TMA IPA		IPA
Ácido "blando"	m/g		46.7	23.3	23.3	56.0 118	40.4 87.6	121.2 56.0	21.9 60.6	51.1	
	n/mmol		320	160	160	100 800	200 600	600 100	150 300	350	
	tipo		ADA	ADA	ADA	DFA ADA	SBA ADA	SBA DFA	ADA SBA	ADA	
Agua	m/g	98	144	113	139	342	293	325	254	98	118
Índice de OH	mg/g	200	151	99	161	105	76	86	132	177	147
Índice de acidez	mg/g	4	5	49	40	10	9	34	44	6	5

Ejemplo 3. Prueba de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento CC1 a CC11 se prepararon a partir de los poliésteres 1 a 11, se disolvieron en etilenglicol monobutíler a una fracción en masa de sólidos del 60% y la resina fenólica del ejemplo 2 de EP 1 964 898 A1, con una relación de masa de resina de poliéster a resina fenólica de 70g/30g en todos los casos. 26g de la solución de poliéster, 11g de la solución de resina fenólica junto con 0.45 g de ácido fosfórico y 0.13 g de un catalizador (ácido dodecibenceno sulfónico neutralizado con amina, @Nacure 5925, King Industries) se diluyeron con 12g de metoxipropanol a una solución clara que tiene una masa de fracción de sólidos del 45%. Esta solución se recubrió con barras en láminas de acero laminado en frío (40 µm de grosor de película húmeda), y curado a 200°C durante doce minutos.

10 Los datos que se han medido en estos recubrimientos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de prueba de revestimiento.

Composición del revestimiento	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6	CC7	CC8	CC9	CC10	cc 11
Dureza pendular en s	130	145	155	160	140	170	155	145	140	70	195
Impacto en Kgf·cm (J)	57.6 (5.7)	46.0 (4.5)	63.3 (5.7)	80.64 (7.9)	80.6 (7.9)	92.1 (9.0)	86.4 (8.5)	92.1 (9.0)	80.6 (7.9)	97.9 (9.6)	11.5 (1.1)
Ductilidad Erichsen en mm	8	5	4	8	8	10	8	8	8	10	3
Test de rayado	2..3	2	2.3	0..1	0	0	0	0	0..1	0	4
MEK doble frote	95	120	130	150	150	150	150	150	150	30	40

15 La dureza pendular se determinó de acuerdo con el método de Konig, DN 53 157. La energía de impacto se determinó de acuerdo con la norma ISO 6272, medido en "in x lb" y convertido a la unidad del SI, J (1 Kgf x cm = 98 mJ), se midió la ductilidad Erichsen según DIN 53 156. Se realizó un ensayo de rayado según DIN EN ISO 2409, valorado entre 0 y 5, siendo 0 el mejor valor. Los frotamientos dobles de MEK con ASTM D 5402, utilizando metil etil cetona como disolvente.

20 Se puede ver que si ambos componentes ácido e hidróxido comprenden una porción dura y una blanda, se obtienen el mejor equilibrio de dureza y elasticidad, así como la mejor corrosión (prueba de rayado cruzado) y resistencia a solventes (MEK doble frotés). Una mezcla de partes duras y blandas en un solo componente (CC1 a CC3) muestra un comportamiento aún mejor que con un poliéster solo de restos duros (CC11) o solo restos blandos (CC10).

REIVINDICACIONES

1. Un poliéster AB que comprende restos derivados de compuestos A de ácido orgánico di- o polifuncionales y restos derivados de compuestos B hidroxil orgánicos di- o polifuncionales, en donde los compuestos A comprenden una cantidad de sustancia-fracción a_1 de a_{11} a a_{12} de al menos un compuesto A1 ácido y una cantidad de fracción de sustancia a_2 de a_{21} a a_{22} de al menos un compuesto A2 ácido, en donde los grupos ácidos en los compuestos A1 y A2 ácidos son grupos carboxilo -COOH, y en donde los compuestos B comprenden una cantidad de sustancia-fracción b_1 de b_{11} a b_{12} de al menos un compuesto B1 hidroxil funcional, y una cantidad de la fracción de sustancia b_2 de b_{21} a b_{22} de al menos un compuesto B2 hidroxil funcional, en donde los compuestos A1 y A2 ácidos, y los compuestos B1 y B2 hidroxil funcionales se definen de la siguiente manera:
- 5 el grupo A1 de compuestos ácidos consiste en compuestos diácidos orgánicos que tienen dos grupos ácidos por molécula y compuestos poliácidos orgánicos que tienen tres o más grupos ácidos por molécula, donde
- al menos dos grupos ácidos están unidos a los átomos de carbono terciarios vecinos de una molécula alifática, vecino significa que estos átomos de carbono están unidos directamente entre sí, o
 - al menos dos grupos ácidos están unidos al mismo anillo aromático o al mismo resto cicloalifático o policíclico alifático en un compuesto aromático o (poli)cicloalifático, y
- 15 el grupo A2 de compuestos ácidos consiste en todos tales compuestos diácidos orgánicos que tienen dos grupos ácidos por molécula, y los compuestos poliácidos orgánicos que tienen tres o más grupos ácidos por molécula cuyos compuestos no cumplen las siguientes condiciones:
- al menos dos grupos ácidos están unidos a los átomos de carbono terciarios vecinos de una molécula alifática, vecinos significa que estos átomos de carbono están directamente unidos entre sí, y
 - al menos dos grupos ácidos están unidos al mismo anillo aromático o al mismo resto cicloalifático o policíclico alifático en un compuesto aromático o (poli)cicloalifático, y
- 20 donde dos grupos ácidos vecinos, p.ej. tales grupos ácidos que están unidos a átomos de carbono directamente unidos entre sí, pueden estar parcial o totalmente reemplazados con el correspondiente grupo anhídrido ácido, y
- 25 el grupo B1 de compuestos hidroxil funcionales consiste en compuestos dihidroxil orgánicos que tienen dos grupos hidroxilo por molécula y compuestos polihidroxil orgánicos con tres o más grupos hidroxilo por molécula, donde al menos dos grupos hidroximetilo o hidroxiarilo están unidos a los átomos de carbono terciarios o cuaternarios vecinos de una molécula alifática, vecino significa que estos átomos de carbono están directamente unidos entre sí, o al menos dos grupos hidroxilo están unidos al mismo resto aromático o al mismo resto cicloalifático o policicloalifático en un compuesto aromático de (poli)cicloalifático, compuestos dihidroxil orgánicos que tienen dos grupos hidroxilo por molécula y compuestos polihidroxil orgánicos que tienen tres o más grupos hidroxilo por molécula seleccionados del grupo que consiste en resorcinol, hidroquinona, 1,2-, 2,3-, 1,4-, 1,5-, 2,6- y 1,8-dihidroxinaftaleno, 1,2-propilenglicol, 1,2-dihidroxibutano, neopentilglicol, 2,2,4-trimetil-pentanodiol-1,3, 1,2-dihidroxil-ciclohexano, pentaeritritol, trimetiloetano, trimetilopropano, trimetilolbutano, y de compuestos alifáticos di- o polihidroxil policíclicos y compuestos cíclicos o policíclicos di- o polihidroxil insaturados, incluyendo específicamente dihidroxibornano, dihidroxinorborno, y bishidroximetilnorborno, y
- 30 el grupo B2 de compuestos hidroxil funcionales consiste en todos tales compuestos dihidroxil orgánicos que tienen dos grupos hidroxilo por molécula y compuestos polihidroxil orgánicos que tienen tres o más grupos hidroxilo por molécula cuyos compuestos no son miembros del grupo B1,
- 35 en donde o bien
- el componente ácido A comprende al menos un componente A1, y al menos un componente A2, y el componente hidroxil B comprende al menos un componente B1, y al menos un compuesto B2 hidroxil funcional blando, o
 - no hay componente A2 ácido presente, lo que significa que $a_2=0$, y a_1 , b_1 y b_2 son todos diferentes de cero, y donde la cantidad de sustancia-fracciones son: b_{11} es 0.05, b_{12} es 0.7, b_{21} es 0.3, y b_{22} es 0.95,
- 40 donde uno de los restos derivados de compuestos triácidos o poliácidos que se seleccionan del grupo que consiste en ácido hexahidrotrímésico, ácido trimélico, ácido trimésico y naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílico está presente en el poliéster AB,
- 45 y
- 50 en donde el poliéster AB tiene un índice de hidroxilo de 50 mg/g a 400mg/g.

ES 2 732 221 T3

2. El poliéster AB de la reivindicación 1, en donde al menos tres de a_{11} , a_{21} , b_{11} y b_{21} son al menos 5 cmol/mol.
3. El poliéster AB de la reivindicación 1, en donde están presentes al menos un compuesto A1 y al menos un compuesto A2, y la relación de a_1 a a_2 es de 0.2 a 5.
- 5 4. El poliéster AB de la reivindicación 1 en donde están presentes al menos un compuesto B1 y al menos un compuesto B2, y la relación de b_1 a b_2 es de 0.04 a 2.
5. El poliéster AB de la reivindicación 3, en donde están presentes al menos un compuesto B1 y al menos un compuesto B2, y la relación de b_1 a b_2 es de 0.06 a 1.5.
6. El poliéster AB de la reivindicación 3, en donde están presentes al menos dos compuestos según A1.
7. El poliéster AB de la reivindicación 3, en donde están presentes al menos dos compuestos según A2.
- 10 8. El poliéster AB de la reivindicación 4, en donde están presentes al menos dos compuestos según B1.
9. El poliéster AB de la reivindicación 4, en donde están presentes al menos dos compuestos según B2.
10. El poliéster AB de la reivindicación 4, en donde no está presente el compuesto A2 y en el que están presentes al menos dos compuestos según A1, denominados A11 y A12.
- 15 11. El poliéster AB de la reivindicación 10, en donde los dos compuestos A11 y A12 están presentes en una relación molar de 3 mol: 1 mol a 1 mol: 3 mol.
12. El poliéster AB de la reivindicación 3, en donde no está presente el compuesto B2 y en el que están presentes al menos dos compuestos según B1, denominados B11 y B12.
13. El poliéster AB de la reivindicación 12, en donde los dos compuestos B11 y B12 están presentes en una relación molar de 3 mol: 1 mol a 1 mol: 3 mol.
- 20 14. Un método de uso del poliéster AB de la reivindicación 1, que comprende las etapas de
 - mezclar tal poliéster AB con una resina fenólica C en un rango de relaciones de masa de $m(\text{AB}): m(\text{C})$ de 50: 95 a 50: 5,
 - aplicar la mezcla a una superficie metálica mediante pulverización, inmersión, cepillado, recubrimiento con cuchilla o recubrimiento con rodillo, y
- 25 - hornear en estufa el sustrato revestido a una temperatura de 100°C a 250°C.