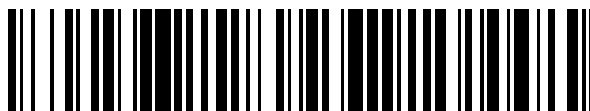


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 458**

51 Int. Cl.:

C08G 63/12 (2006.01)

C08G 63/16 (2006.01)

C08G 63/668 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2015 PCT/FR2015/052407**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016 WO16038302**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2015 E 15770568 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3191539**

54 Título: **Resinas de poliésteres hidroxilados o carboxilados de biofuentes**

30 Prioridad:
12.09.2014 FR 1458597

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.07.2020

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:
**DELMAS, GRÉGORY;
RIONDEL, ALAIN;
COGORDAN, FRANK y
OZERAY, HERVÉ**

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 773 458 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 poliésteres hidroxilados o carboxilados de biofuentes

5 La invención se refiere a una resina de poliéster de estructura lineal o ramificada y exenta de ácidos grasos insaturados, que está hidroxilada o carboxilada a base de materias primas renovables, en particular al menos a base de poliol de biofuente específico, una composición de revestimiento que comprende dicha resina y a su utilización en los revestimientos con una durabilidad elevada y a base de materias primas renovables, en particular para revestimientos de hojas metálicas.

Las resinas de poliésteres funcionalizadas sin aceite son conocidas por las aplicaciones de los revestimientos para hojas metálicas conocidos con el término inglés «coils (arrollamientos)».

10 Las resinas de poliéster polioles a base de componentes de origen renovable, denominados igualmente «biofuentes», para su aplicación en revestimientos de hojas metálicas ya se han descrito en la Patente Internacional WO 2012/042153 y, en particular, las resinas sin aceite. Estas resinas de poliésteres son a base de colofonia. No obstante, como tales, requieren una mejora en términos de durabilidad y resistencia al amarilleamiento.

15 B. A. Noordover et al. describen en *J. Biomacromolecules*, 2006, 7, 3406-3416 co- y terpoliésteres a base de isosorbida y ácido succínico y otros monómeros de origen renovable como 2,3-butanodiol o 1,3-propanodiol o ácido cítrico. En la Patente Europea EP 2 325 229 A1 se hace referencia a composiciones poliméricas que pueden utilizarse como revestimientos, en particular en hojas de metal. En el ejemplo 1 se describe la reacción entre ácido succínico, isosorbida y glicerol. Se utiliza igualmente en mayor parte poli(tereftalato de etileno).

Ni se menciona ni se sugiere la presencia de poliácidos de cadena más larga en al menos C₈.

20 La presente invención tiene por objeto implementar nuevas resinas de poliésteres hidroxiladas o carboxiladas, sin aceite y exentas de residuo de ácido graso insaturado que tengan una durabilidad y resistencia al amarilleamiento y un compromiso dureza/flexibilidad mejorados con relación al revestimiento obtenido, en particular para la aplicación en hojas de metal.

25 El primer objeto de la presente invención se refiere a dicha resina de poliéster lineal o ramificado que está hidroxilado o carboxilado a base de una composición específica con materias primas renovables y, en particular, a base de un poliol de biofuente específico.

Está cubierta igualmente la disolución de dicha resina en un disolvente orgánico.

Otro objeto de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende dicha resina y, en particular, una composición reticulable de revestimiento.

30 Forma parte igualmente de la invención la utilización de dicha resina en dichas composiciones de revestimiento y finalmente el revestimiento que resulta.

Por tanto, el primer objeto de la invención se refiere a una resina de poliéster de estructura lineal o ramificada y exenta de ácidos grasos insaturados, que está hidroxilada o carboxilada, posiblemente hidroxilada y carboxilada, resina que es a base de:

35 - un componente ácido a) que comprende:

a1) al menos un poliácido o anhídrido carboxílico C₄ a C₆, preferiblemente con funcionalidad f_{a1} que va de 2 a 4, más preferiblemente igual a 2

a2) al menos un poliácido o anhídrido carboxílico C₈ a C₅₄, preferiblemente con funcionalidad f_{a2} que va de 2 a 4, más preferiblemente igual a 2

40 a3) opcionalmente, al menos un monoácido saturado C₂ a C₂₂, posiblemente pudiendo soportar un agrupamiento hidroxilo

- un componente alcohol b) que comprende:

b1) al menos un poliol de biofuente con una funcionalidad f_{b1} de al menos 2, preferiblemente 2, portador de un resto 1,4:3,6 dianhidrohexitol

45 y al menos uno de los dos polioles b2) o b3) siguientes:

b2) al menos un poliol diferente de b1) y con una funcionalidad f_{b2} de al menos el 2, preferiblemente 2, que es un poliol C₃ a C₃₆

b3) al menos un poliol diferente de b1) y de b2) con funcionalidad f_{b3} de al menos 3, preferiblemente 3,

siendo a2) un poliácido de biofuente y elegido entre: ácido azelaico (C₉), ácido sebácico (C₁₀), ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico o dímeros y trímeros de ácidos grasos, respectivamente, C₃₆ y C₅₄.

Según una opción particular, los dos polioles b2) y b3) pueden estar presentes.

5 El término «resina exenta de ácidos grasos insaturados» significa, según la presente invención, la ausencia de ácidos grasos insaturados o de aceite de ácido graso insaturado en la forma incorporada químicamente en la estructura de dicha resina o en forma libre (no incorporada químicamente).

10 Dicho poliácido a1) incluye en su cubierta ácidos como el ácido aconítico procedente de caña de azúcar, C₆ y con funcionalidad f_{a1} = 3. El poliácido a1) puede soportar también un agrupamiento entre hidroxilo como ácido cítrico con f_{a1} = 3 y portador además de una función hidroxilo o málico con f_{a1} = 2 y portador de un hidroxilo o ácido glutámico con f_{a1} = 2 y portador de un agrupamiento amino.

Más en particular, dicho resto soportado por dicho poliol b1) es isosorbida (1,4:3,6-dianhidro-D-sorbitol), isomanida (1,4:3,6-dianhidro-D-manitol) o isoidida (1,4:3,6-dianhidro-L-íditol).

Según una preferencia particular, una fracción de al menos el 50 %, preferiblemente de al menos el 75 % en peso de dicha resina es de biofuente.

15 Una resina o un producto de biofuente significa que comprende materia prima de origen no fósil que es renovable y de origen vegetal o animal.

20 La característica de «biofuente» de un producto o resina o de una materia prima utilizada como componente de dicho producto, como un poliácido, un poliol o un ácido graso, puede determinarse determinando la tasa de carbono ¹⁴C, que confirma el origen renovable del carbono de dicho componente como tal o incorporado en un producto final después de reacción (que no modifica nada esta tasa). En efecto, un componente de biofuente es un componente en el que el carbono proviene del dióxido de carbono (CO₂) fijado por fotosíntesis a partir de la atmósfera terrestre. El contenido fijo específico en carbono ¹⁴C es la señal de un componente de biofuente que se diferencia del correspondiente a un componente de origen fósil. Este contenido puede determinarse según ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) o ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04), en particular por espectrometría de masa según ASTM D6866-06.

25 Según un caso particular, dicho componente b) comprende b2) y b3) y al menos el 50 % en peso, preferiblemente al menos el 75 % en peso de dicho componente b) es de biofuente.

Más en particular, los componentes a) y b) pueden ser el 100 % de biofuentes.

30 Según otra opción particular, dicho poliol b2) es de biofuente y se elige entre 1,3-propilendiol o 1,2-propilendiol, 1,4-butanodiol o los dioles (derivados significativos) a base de ácidos grasos saturados. Dichos dioles pueden tener una cadena C₁₂ a C₃₆.

Incluso más en particular, dicho poliol b3) puede ser de biofuente y se elige entre glicerol y sus derivados de éter-polioles como los poligliceroles (derivados oligómeros de glicerol).

35 En el caso en que la funcionalidad de uno de los componentes citados sea mayor que 2, preferiblemente la funcionalidad media en cantidad de la mezcla de los componentes a) + b) no excede de 2. Dicho poliéster es, pues, de estructura lineal o ramificada y por definición no puede comportar estructura reticulada, que está, así, por definición excluida. El experto en la materia sabe elegir, en particular, las proporciones y las funcionalidades de los componentes reactivos, así como la tasa de conversión de las funciones reactivas, para evitar la reticulación o gelificación química del sistema reactivo. Esta cuestión no puede plantearse más que cuando uno de los componentes reactivos (a) y (b) tiene una funcionalidad media mayor que 2 para obtener una estructura ramificada. Es posible controlar la estructura sin reticulación posible, ajustando las proporciones de los componentes a) y b) de manera que la funcionalidad media en cantidad (por mol de componente reaccionante) en el conjunto de los componentes reactivos (a + b) no exceda de 2 o si excede de 2 limitar la tasa de conversión antes de que el punto de gel (gelificación) predecible o por experimentación o por cálculo según la relación de Macosko-Miller o por adición progresiva del componente menos funcionalizado en el componente más funcionalizado con agitación eficaz (mantenido en exceso de funciones reactivas por la adición progresiva del segundo componente reactivo). La relación de Macosko-Miller citada anteriormente es como se define según *Macromolecules*, vol. 9, páginas 199-211 (1976) y se considera como conoce el experto en la materia. Para más claridad, recordamos a continuación esta relación que se basa en la relación crítica r_c de las funciones reactivas para dos componentes reactivos A y B en el punto de gel, r_c = funciones de A/funciones B, siendo la funcionalidad media de A es f_A y la de B es f_B con la tasa crítica de conversión en el punto de gelificación x_g siguiente:

50
$$r_c * x_g^2 = 1 / [(f_B - 1) * (f_A - 1)]$$

Dicho poliácido a1) puede ser, en particular, un diácido alifático de biofuente elegido entre: ácido succínico, ácido tártrico, ácido cítrico, ácido málico o ácido itacónico, ácido glutárico, ácido glutámico, ácido fumárico, ácido furanodicarboxílico, ácido tetrahidrofurano-2,5-dicarboxílico y ácido tetrahidrofurano-3,5-dicarboxílico y preferiblemente entre: ácido succínico, ácido itacónico, ácido glutámico, ácido fumárico, ácido furanodicarboxílico,

ácido tetrahidrofurano-2,5-dicarboxílico y ácido tetrahidrofurano-3,5-dicarboxílico.

La presencia del diácido a2) y su proporción en relación con a1) son factores importantes para jugar con el compromiso dureza/flexibilidad del revestimiento final y ajustar la relación dureza/flexibilidad, el aumento de la tasa de a2) mejora la flexibilidad. A la inversa, la dureza del revestimiento aumenta con la tasa de a1).

5 Preferiblemente, la relación molar a1)/a2) varía de 2 a 8 y más preferiblemente de 3 a 7.

Según un modo particular, dicho monoácido a3) está presente en la composición de dicha resina y se selecciona entre: ácido acético, ácido pirúvico, ácido láctico o colofonia (ácido abiético e isómeros C₂₀) o un ácido graso saturado C₁₂ a C₂₂.

10 Según un modo particular y preferido de dicha resina, dicho poliol b1) representa al menos el 30 % en peso de dicha resina, este peso de «dicha resina» significa en la presente memoria «en relación con el peso total de los componentes a) + b) utilizados para dicha resina».

Más en particular, la tasa del poliol b1) en % mol/mol sobre el conjunto del componente alcohol b) varía de 40 a 80 y preferiblemente de 55 a 65.

La tasa correspondiente al poliol b2) puede variar de 0 a 50 y preferiblemente de 25 a 35.

15 La tasa molar del poliol b3) puede variar de 0 a 20 y preferiblemente de 5 a 15.

En cuanto a la funcionalidad OH o carboxi, posiblemente OH y carboxi de dicha resina, puede corresponder a un índice de OH o de acidez que va de 10 mg KOH/g a 200 mg KOH/g.

20 Más en particular, dicha resina puede tener una funcionalidad carboxi correspondiente a un índice de acidez menor que 20 mg KOH/g, preferiblemente menor que 10 mg KOH/g y más preferiblemente menor que 5 mg KOH/g y en particular 0 mg KOH/g y una funcionalidad en OH correspondiente a un índice OH que va de 10 mg KOH/g a 200 mg KOH/g, preferiblemente de 10 mg KOH/g a 150 mg KOH/g, más preferiblemente de 10 mg KOH/g a 100 mg KOH/g. El índice OH se determina según ISO 2554. El índice de acidez se determina según ISO 2114.

25 La resina según la invención puede tener, pues, funciones OH o carboxi u OH y carboxi, preferiblemente en este último caso siendo OH una funcionalidad predominante, es decir, siendo los agrupamientos OH más del 90 % de los agrupamientos funcionales.

30 Respecto a la masa molecular media numérica, Mn, de dicha resina, puede variar de 500 a 20 000 y preferiblemente de 750 a 10 000. Esta masa molecular, Mn, se determina por el cálculo a partir del índice de funcionalidad (en mg KOH/g) y de la funcionalidad media f, de dicha resina que representa la cantidad media de funciones OH o carboxi ácido, calculado a partir del balance de materia (proporciones molares) y de la funcionalidad conocida de los componentes a) y b) utilizados.

La Tg de dicha resina puede variar de -10 °C a 100 °C y preferiblemente de 10 °C a 50 °C. Dicha Tg se determina por medición DSC en el 2º pase a 10 °C/min.

35 El segundo objeto de la invención se refiere a una disolución de resina en un disolvente orgánico, disolución que comprende al menos una resina como se definió anteriormente según la invención. Más en particular, dicho disolvente puede seleccionarse entre ésteres metílicos o ésteres etílicos de ácidos monocarboxílicos C₂ a C₄ o los ésteres de dichos ácidos monocarboxílicos con monoéteres metoxi o etoxi de dioles C₂ a C₄, en particular acetato de metoxipropilo o entre diésteres metílicos o etílicos de diácidos carboxílicos C₄ a C₆, terpenos, polihidroxicanoatos, ésteres metílicos o etílicos de aceites de ácidos grasos o ésteres de ácido láctico con alcoholes C₁ a C₈.

40 La resina de la invención puede prepararse por reacción entre los componentes ácido a) y alcohol b) como se definió anteriormente y según las etapas sucesivas siguientes:

i) reacción del conjunto del componente ácido a) con dicho componente b1) de dicho componente alcohol b) hasta una conversión de al menos el 85 %, preferiblemente el 100 % de dicho componente b1), seguido por

ii) reacción del producto procedente de la etapa i) con el resto de dicho componente alcohol b), que comprende al menos uno de los polioles b2) o b3) como se definió anteriormente,

45 pudiendo formar las reacciones de dichas etapas i) y ii), que tienen lugar en disolución en al menos un disolvente orgánico, un azeótropo con agua.

La relación carboxi/OH en la primera etapa i) puede variar de 1,1 a 2,1, preferiblemente de 1,2 a 2.

La funcionalidad de dicha resina está regulada por la naturaleza del componente a) o b) estando en exceso global estequiométrico.

Un tercer objeto de la invención se refiere a una composición de revestimiento, preferiblemente una composición de revestimiento en medio disolvente orgánico, composición que comprende al menos una resina como se definió anteriormente según la invención o (comprende) una disolución de resina como se definió anteriormente. Preferiblemente, dicha composición es una composición reticulable que comprende además de dicha resina al menos un agente reticulante, portador de agrupamientos reactivos con los agrupamientos hidroxilo o carboxilo soportados por dicha resina.

Cuando dicha resina es hidroxilada, dicho agente reticulador puede seleccionarse entre: melamina o un poliisocianato, en particular poliisocianato bloqueado o un polianhídrido o un polisilano, en particular polisilano bloqueado por alcoxi y cuando dicha resina es carboxilada, dicho agente reticulador puede seleccionarse entre poliepóxidos o polioles.

Como polioles agentes reticulantes convenientes cuando dicha resina es carboxilada, se pueden citar todos los polioles monómeros u oligómeros de estructura alifática o cicloalifática. Como ejemplos de polioles monómeros alifáticos, se pueden citar trimetilolpropano o glicerol o pentaeritritol o ditrimetilolpropano o dipentaeritritol, pudiendo estos polioles estar posiblemente alcoxilados. Otros polioles que pueden convenir son los oligómeros polioles acrílicos, poliéter polioles o poliéster polioles. Los oligómeros poliéster polioles que pueden convenir como agentes reticuladores cuando dicha resina es carboxilada son igualmente las resinas de poliésteres hidroxiladas como se define según la presente invención.

Más en particular, dicha composición de revestimiento es totalmente de biofuente siendo dicha resina y dicho agente reticulador los dos de biofuentes, preferiblemente al 100 % de biofuentes.

En el caso posible en que la resina soporte funciones a la vez hidroxilo y carboxi, puede utilizarse una mezcla de agentes reticuladores correspondientes respectivamente a cada funcionalidad de dicha resina y posiblemente con dos etapas de adición para evitar la reacción conjunta eventual entre los dos agentes reticuladores.

Preferiblemente, la funcionalidad OH o carboxi es predominante o única y dicho agente reticulador es específico para la funcionalidad OH solamente o específica para la funcionalidad carboxi solamente.

Según una opción particularmente preferida, dicha composición es una composición de revestimiento en medio disolvente orgánico y, en particular, una composición de pintura o de barniz, más en particular para superficies metálicas. Más preferiblemente, dichas superficies metálicas están en forma de hojas metálicas (en inglés «*coils*»).

Otro objeto de la invención se refiere a la utilización de una resina como se definió anteriormente o (la utilización) de una disolución de dicha resina en las composiciones de revestimiento, en particular en las composiciones de revestimientos reticulables. Dicha utilización se refiere, en particular, a las composiciones de revestimiento con comportamiento de «monocomponente» para metal y, en particular, para revestimiento de hoja metálica. Una composición con comportamiento de «monocomponente» se caracteriza por el hecho de que es estable al almacenamiento y que no es reticulable más que por activación térmica, característica que es indispensable en este objetivo.

Según una opción particular, dicha utilización se refiere a un revestimiento primario, un acabado, un reverso de banda o un revestimiento monocapa. El término «un reverso de banda» significa en la presente memoria un revestimiento aplicado en la cara de «reverso» u «oculta» de la hoja metálica (banda).

Otra utilización potencial de dicha resina se refiere a los revestimientos en polvo, en particular reticulables. Dicha resina puede ser carboxilada y el agente reticulador puede ser un poliepóxido o un poliol a base de cianurato, en particular el cianurato de trihidroxietilo.

Según otra opción, dicha utilización se refiere a revestimientos «bicomponente». Dichas composiciones de revestimientos bicomponente son reticulables a baja temperatura y sin necesidad de activación térmica. De hecho, en este caso, dicha resina en presencia de dicho agente reticulador reacciona inmediatamente mezclada con dicho agente. Por consiguiente, dicha composición se prepara justo antes de la utilización y no es estable, por tanto, al almacenamiento, conduciendo después de la mezcla y reacción de dicha resina con dicho agente reticulante, a una estructura reticulada de manera irreversible.

Finalmente, la invención se refiere a un producto acabado, en particular un revestimiento, que resulta de la utilización de al menos una resina como se definió anteriormente o de una disolución de dicha resina o de una composición de revestimiento como se definió anteriormente según la presente invención.

Los ejemplos siguientes se presentan como ilustración de la invención y de sus rendimientos y no se limita en absoluto su alcance.

Parte experimental

1) Materias primas utilizadas

Tabla 1: materias primas utilizadas

Nombre comercial	Nombre químico	Suministrador	Función técnica	Naturaleza de la función y funcionalidad	Tipo de componente según la invención
Polysorb® P	isosorbida	Roquette	Diol*	OH/2	b1)
Ácido sebácico Oleris®	Ácido sebácico	Arkema	Diácido*	Carboxi/2	a2)
Bio SA	Ácido succínico	Bio Amber	Diácido*	Carboxi/2	a1)
Glycerine® 4813	Glicerol	Oleon	Triol*	OH/3	b3)
Fascat® 4100	ácido butilestannoico	PMC Organo Metallix	Catalizador	-	catalizador
MIBK	Metil isobutil cetona	Arkema	Disolvente azeotrópico	-	Disolvente azeotrópico
MPA	Acetato de metoxipropilo	BASF	Disolvente resina	-	Disolvente resina
Éster dibásico (DBE)	Mezcla de ésteres**	Invista	Disolvente resina		Disolvente resina

* de biofuente

** mezcla de ésteres metílicos de ácido adípico, glutárico y succínico

2) Preparación de la resina (modo de operación en el ejemplo 1 según la invención)

En un reactor de 3 litros, calentado eléctricamente, equipado con:

- una columna de destilación del tipo Vigreux coronada con un separador Dean Stark,
- 5 - una cánula descendente para introducir nitrógeno,
- una sonda de temperatura,

se cargan:

- 582 g de isosorbida,
- 246,8 g de ácido sebácico,
- 10 - 380,9 g de ácido succínico,

ES 2 773 458 T3

- 0,13 g de Fascat® 4100 (ácido butilestannoico).

5 Bajo el flujo de nitrógeno, se calienta hasta 150 °C y se introducen 50,62 g de metil isobutil cetona (MIBK) como (disolvente) agente de arrastre azeotrópico. Se calienta a continuación, hasta 220 °C eliminando, así, el agua de la reacción en forma de heteroazeótropo con la MIBK hasta alcanzar un índice de acidez constante de 165 mg KOH/g correspondiente a una tasa de conversión de isosorbida del 99,5 %. La duración de esta primera etapa es de 8 h. Se enfría a 180 °C y se introducen en el reactor 55,7 g de glicerol. Se lleva el medio de reacción a 220 °C siempre con nitrógeno, hasta obtener un índice de acidez <10 mg KOH/g. Se enfría el reactor a 150 °C y se añaden 617,57 g de acetato de metoxipropilo (MPA, en inglés) como disolvente de dilución de la resina. A 90°C, el reactor se vacía y se ajusta el extracto seco por adición de 68,62 g de MPA.

10 Las características finales del producto son:

Coloración: 3 Gardner (método ISO 4630)

Extracto seco: 60 % (método ISO 3251)

Viscosidad Brookfield a 25 °C (método ISO 3219): 4350 mPa.s

Índice de acidez: 8 mg KOH/g (método ISO 2114)

15 Índice OH (funcionalidad esencial) (mg KOH/g): 70 (método ISO 2554)

Isosorbida medida por análisis de RMN del carbono 13: 0,1 % en la resina disuelta, lo que corresponde a una tasa de conversión final de isosorbida del 99,7 %.

Ejemplo 2 comparativo

Se reproduce el ejemplo 1, pero esta vez sin ácido sebácico.

20 En esta prueba, el poliéster final obtenido es insoluble en PMA y es necesario añadir éster dibásico suministrado por Invista, que es una mezcla de ésteres metílicos derivados de ácido adípico, ácido succínico y ácido glutárico, de composición respectiva en peso (en porcentaje másico):

- éster dimetílico de ácido adípico: del 0,1 % al 22 %,

- éster dimetílico de ácido succínico: del 0,1 % al 98 %

25 - éster dimetílico de ácido glutárico: del 0,3 % al 99 %

Las características finales del producto son:

Coloración: 3 Gardner (método ISO 4630)

Extracto seco: 48 % (método ISO 3251) para una relación MPA/DBE de 67/33

Viscosidad Brookfield a 25 °C (método ISO 3219): 800 mPa.s

30 Índice de acidez: 8 mg KOH/g (método ISO 2114)

Índice OH (funcionalidad esencial) (mg KOH/g): 70

Isosorbida medida por análisis de RMN del carbono 13: 0,09 % en la resina disuelta, lo que corresponde a una tasa de conversión final de isosorbida del 99,5 %.

3) Aplicación de las resinas en pinturas satinadas para hoja metálica

35 3.1) Formulación de las pinturas satinadas

Tabla 2: Composiciones y materias primas utilizadas

Componente	Partes en peso sobre 1000	Componente de ref.	Función	Nombre químico	Suministrador

ES 2 773 458 T3

Resina del ejemplo 1 (parte 1)	209	(1)	Aglutinante	Resina hidroxilada según la invención	
PMA (parte 1)	25,5	(2)	Disolvente	Acetato de metoxipropilo	BASF
Disperbyk®-161	5,5	(3)	Dispersante	Copolímero de bloque	BYK
TiO ₂ -KRONOS 2360	243	(4)	Pigmento	Óxido de titanio	KRONOS
Sílice Aerosil® R972	2,5	(5)	Aditivo reológico	Sílice	EVONIK
Resina del ejemplo 1 (parte 2)	220	(1)	Aglutinante	Resina hidroxilada según la invención	
PMA (parte 2)	31	(2)	Disolvente	Acetato de metoxipropilo	BASF
Sílice SYLOID® ED 40	30	(6)	Agente matizador	Sílice	Grace
CYMEL® 303 LF	46	(7)	Agente reticulante	Melamina metilada	Allnex
Catalizador PTSA	7,5	(8)	catalizador	Ácido p- toluenosulfónico (12,5 % en butanol)	Aldrich
PMA (parte 3)	154	(2)	disolvente	Acetato de metoxipropilo	BASF
Solvarex® 9	24	(9)	disolvente	Hidrocarburo aromático	Total
Crayvallac® Flow 200	2	(10)	Agente de expansión	Poliéster	Arkema
Total	1000				

3.2) Modo de operación de la preparación de las pinturas satinadas

5 En un vaso de precipitados de 1 litro termostatzado a temperatura ambiente, se introducen en el orden indicado los compuestos siguientes (1) (parte 1), (2) (parte 1), (3), (4) y (5). Esta mezcla se agita con ayuda de un agitador de tipo Dispermat, después se dispersa durante 30 minutos a 3500 vueltas/min. Se añade a continuación el resto (parte 2) del aglutinante (1), el resto (parte 2) del disolvente (2) y el compuesto (6). Se continúa la dispersión durante 15 minutos a 2500 vueltas/min. Siempre con agitación a 1000 vueltas/min, se añaden los compuestos (7) y (8). Se ajusta la viscosidad de la pintura gracias a la adición de (2) (parte 3) y (9). Finalmente, se añade siempre con agitación a 1000 vueltas/min el compuesto (10).

Las características de la pintura satinada obtenida se presentan en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3: características de la pintura satinada

Característica	Método de medida	Ejemplo 1 según la invención	Ejemplo 2 comparativo
Densidad (g/cm ³)	NF EN ISO 2811-1	1,27	1,32
Sólido en peso (%) ES	ISO 3251	58,3	57,5
Sólido en volumen (%)	relación volumen seco / volumen total	44,2	44,7
COV (g/l)*	cálculo de gramos de disolvente por litro de pintura	530	558
CPV (%)**	cálculo de la relación en volumen de pigmentos / volumen de pigmentos + volumen de aglutinante (calculado sobre materia seca)	22,8	22,7
Viscosidad como plano a 25 °C (m.Pas)	ISO 2884-1	520	520

*COV: Compuestos orgánicos volátiles

**CPV: Concentración pigmentaria en volumen

- 5 3.3) Hoja metálica utilizada, condiciones de aplicación de la pintura satinada y acondicionamiento antes de los ensayos de evaluación

La plancha utilizada para las pruebas es una lancha de acero galvanizado de 0,5 milímetros de espesor pretratada con una disolución de cromato.

- 10 La pintura se aplica con ayuda de un aplicador de tipo *Bar Coater* (aplicador espiral de capas de pintura). Se realizan dos tipos de aplicación:

- revestimiento de acabado («*top coat*, o mano de acabado»)
- revestimiento directo en la plancha metálica («directo al metal»)

El espesor del revestimiento de acabado y del revestimiento directo en la plancha metálica es de 20 µm.

- 15 En el caso del revestimiento de acabado («*top coat*»), la pintura se aplica en una plancha metálica ya cubierta de un revestimiento primario compatible de 5 µm de espesor. El espesor total del revestimiento es de 25 µm incluido el revestimiento primario (*top coat* de 20 µm).

La plancha así revestida se introduce en un horno a 385 °C. La reticulación con melamina se efectúa en un punto máximo de temperatura en el metal (denominado PMT) de 232 °C durante 35 segundos.

- 20 La pintura, como revestimiento directo sobre el metal y aplicada sobre un producto primario como revestimiento de acabado, se evalúa después siguiendo diversos ensayos de rendimiento, después de acondicionamiento de los paneles de las pruebas (plancha pintada) en una sala climatizada a 23 °C ± 2 °C con humedad controlada al 50 % ± 5 %.

4) Ensayos de evaluación del rendimiento de las pinturas

Tabla 4: Ensayos utilizados

Ensayos	Descripción o remisión a la referencia del método de la norma
Ensayo de embutición (mm)	NF EN ISO 1520
Ensayo de adherencia (calificación de 0 = bueno a 5 = malo)	NF EN ISO 2409
Brillante a 60 ° (GU)	NF EN ISO 2813
Ensayo de plegado en T (calificación de 0,5 T hasta el valor final con un pase de 0,5 unidades en cada plegado hasta la última ausencia de degradación del revestimiento: cuanto menor T mejor resultado)	NF EN 13523-7
Dureza PERSOZ (s)	NF EN ISO 1522

5) Resultados y conclusión

5.1) Revestimiento directo sobre el metal (aplicación DTM)

5 Tabla 5: resultados obtenidos en el revestimiento directo sobre el metal

	Ejemplo 1 según la invención	Ejemplo 2 comparativo
Ensayo de embutición (mm)	4,5	2,8
Ensayo de adherencia	0	entre 0 y 1
Ensayo de plegado	5 T	>6 T
Dureza PERSOZ (s)	207	233

5.2) Revestimiento de acabado sobre el producto primario («*top coat*»)

Tabla 6: resultados obtenidos en el revestimiento de acabado

	Ejemplo 1 según la invención	Ejemplo 2 comparativo
Ensayo de embutición (mm)	6,2	5,8
Ensayo de adherencia	0	0

ES 2 773 458 T3

Brillante a 60 ° (GU)	28	15
Ensayo de plegado	3,5 T	5 T
Dureza PERSOZ (s)	220	230

El poliéster poliol a base de materias primas procedentes de biofuente, objeto de la invención, permite preparar revestimientos para hoja de metal que presente propiedades interesantes de aplicación especialmente con buen compromiso entre dureza y ensayo de plegado.

- 5 El ejemplo 1, según la invención, realizado con ácido sebácico conduce a una pintura mucho más flexible (resultado del ensayo de plegado) con un nivel de dureza muy satisfactorio para la aplicación prevista.

REIVINDICACIONES

1. Resina de poliéster de estructura lineal o ramificada y exenta de ácidos grasos insaturados, que está hidroxilada o carboxilada, posiblemente hidroxilada y carboxilada, caracterizada por que es a base de:
- a) un componente ácido a) que comprende:
- 5 a1) al menos un poliácido o anhídrido carboxílico C₄ a C₆, preferiblemente con funcionalidad f_{a1} que va de 2 a 4, y más preferiblemente igual a 2
- a2) al menos un poliácido o anhídrido carboxílico C₈ a C₅₄, preferiblemente con funcionalidad f_{a2} que va de 2 a 4, y más preferiblemente igual a 2
- 10 a3) opcionalmente, al menos un monoácido saturado C₂ a C₂₂, posiblemente pudiendo soportar un agrupamiento hidroxilo
- un componente alcohol b) que comprende:
- b1) al menos un poliol de biofuente con una funcionalidad f_{b1} de al menos 2, preferiblemente 2, portador de un resto 1,4:3,6 dianhidrohexitol
- y al menos uno de los dos polioles b2) o b3) siguientes:
- 15 b2) al menos un poliol diferente de b1) y con una funcionalidad f_{b2} de al menos el 2, preferiblemente 2, que es un poliol C₃ a C₃₆
- b3) al menos un poliol diferente de b1) y de b2) con funcionalidad f_{b3} de al menos 3, preferiblemente 3,
- siendo a2) un poliácido de biofuente y elegido entre: ácido azelaico (C₉), ácido sebáico (C₁₀), ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico o dímeros y trímeros de ácidos grasos, respectivamente, C₃₆ y C₅₄.
- 20 2. Resina según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho resto poliol b1) es isosorbida (1,4:3,6 dianhidro-D-sorbitol), isomanida (1,4:3,6 dianhidro-D-manitol) o isoidida (1,4:3,6 dianhidro-L-itol).
3. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que una fracción de al menos el 50 %, preferiblemente de al menos el 75 % en peso de dicha resina es de biofuente.
4. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dicho componente b) comprende b2) y b3) y al menos el 50 % en peso, preferiblemente al menos el 75 % en peso de dicho componente b) es de biofuente.
- 25 5. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que los componentes a) y b) son al 100 % de biofuentes.
6. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicho poliol b2) es de biofuente y se elige entre 1,3-propilendiol o 1,2-propilendiol, 1,4-butanodiol o dioles a base de ácidos grasos saturados.
- 30 7. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que dicho poliol b3) es de biofuente y se elige entre glicerol y sus derivados de éter-polioles, como los poligliceroles.
8. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que dicho poliácido a1) es un diácido alifático de biofuente elegido entre: ácido succínico, ácido tártrico, ácido cítrico, ácido málico, ácido itacónico, ácido glutárico, ácido glutámico, ácido fumárico, ácido furanodicarboxílico, ácido tetrahidrofurano-2,5-dicarboxílico y ácido tetrahidrofurano-3,5-dicarboxílico, preferiblemente ácido succínico, ácido itacónico, ácido glutámico, ácido fumárico, ácido furanodicarboxílico, ácido tetrahidrofurano-2,5-dicarboxílico y ácido tetrahidrofurano-3,5-dicarboxílico.
- 35 9. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que dicho monoácido a3) está presente en la composición de dicha resina y se selecciona entre: ácido acético, ácido pirúvico, ácido láctico o colofonia (ácido abiético e isómeros C₂₀) o un ácido graso saturado C₁₂ a C₂₂.
- 40 10. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que dicho poliol b1) representa al menos el 30 % en peso de dicha resina.
11. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que tiene una funcionalidad OH o ácido carboxílico correspondiente a un índice de OH o de acidez que va de 10 mg KOH/g a 200 mg KOH/g.
- 45 12. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que tiene una funcionalidad carboxilo correspondiente a un índice de acidez menor que 20 mg KOH/g, preferiblemente menor que 10 mg KOH/g y más preferiblemente menor que 5 mg KOH/g y en particular 0 mg KOH/g y una funcionalidad OH correspondiente a un índice OH que va de 10 mg KOH/g a 200 mg KOH/g, preferiblemente de 10 mg KOH/g a 150 mg KOH/g, más preferiblemente de 10 mg KOH/g a 100 mg KOH/g.

13. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que su masa molecular media numérica, M_n , varía de 500 a 20 000, preferiblemente de 750 a 10 000, determinada como se indica en la descripción.
14. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que la T_g de dicha resina varía de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente de $10\text{ }^\circ\text{C}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$, determinada como se indica en la descripción.
- 5 15. Disolución de resina en un disolvente orgánico, caracterizada por que comprende al menos una resina como se define según una de las reivindicaciones 1 a 14.
- 10 16. Disolución según la reivindicación 15, caracterizada por que dicho disolvente se selecciona entre ésteres metílicos o ésteres etílicos de ácidos monocarboxílicos C_2 a C_4 o ésteres de dichos ácidos monocarboxílicos con monoéteres metoxi o etoxi de dioles C_2 a C_4 , en particular acetato de metoxipropilo o entre diésteres metílicos o etílicos de diácidos carboxílicos C_4 a C_6 , terpenos, polihidroxicarboxilatos, ésteres metílicos o etílicos de aceites de ácidos grasos o ésteres de ácido láctico con alcoholes C_1 a C_8 .
17. Composición de revestimiento, preferiblemente en medio disolvente orgánico, que comprende al menos una resina como se define según una de las reivindicaciones 1 a 14 o una disolución de resina como se define según la reivindicación 15 o 16.
- 15 18. Composición según la reivindicación 17, caracterizada por que se trata de una composición reticulable que comprende además de dicha resina al menos un agente reticulante, portador de agrupamientos reactivos con los agrupamientos hidroxilo o carboxilo soportados por dicha resina.
- 20 19. Composición según la reivindicación 17 o 18, caracterizada por que dicho agente reticulador se selecciona entre melamina o un poliisocianato, en particular poliisocianato bloqueado o un polianhídrido o un polisilano, en particular polisilano bloqueado por alcoxi cuando dicha resina es hidroxilada o dicho agente reticulador se selecciona entre poliepóxidos o polioles cuando dicha resina es carboxilada.
- 20 20. Composición según una de las reivindicaciones 16 a 19, caracterizada por que se trata de una composición de revestimiento en medio disolvente orgánico, en particular de una composición de pintura o de barniz, más en particular para superficies metálicas.
- 25 21. Utilización de una resina como se define según una de las reivindicaciones 1 a 14 o de una disolución de resina como se define según la reivindicación 15 o 16 en las composiciones de revestimiento, en particular en las composiciones de revestimientos reticulables.
22. Utilización según la reivindicación 21, caracterizada por que se trata de composiciones de revestimiento con comportamiento de «monocomponente» para metal, en particular para revestimiento de hoja metálica («coil»).
- 30 23. Utilización según la reivindicación 21 o 22, caracterizada por que se trata de revestimiento primario, un acabado, un reverso de banda o un revestimiento monocapa.
24. Utilización según la reivindicación 21 o 22, caracterizada por que se trata de revestimientos en polvo.
25. Utilización según la reivindicación 21, caracterizada por que se trata de revestimientos «bicomponente».
- 35 26. Revestimiento caracterizado por que resulta de la utilización de al menos una resina como se define según una de las reivindicaciones 1 a 14 o de una disolución de resina como se define según la reivindicación 15 o 16 o de una composición de revestimiento como se define según una de las reivindicaciones 17 a 20.