

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 678**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/692** (2006.01)

**C09D 167/02** (2006.01)

**C09D 5/03** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2007 E 07251729 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 1852453**

54 Título: **Composiciones en polvo de poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales y revestimientos en polvo hechos a partir de las mismas**

30 Prioridad:

**05.05.2006 US 797883 P**

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

**16.11.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CINOMAN, DOUGLAS S.;  
DALY, ANDREW T. y  
TULLOS, GORDON L.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 793 678 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composiciones en polvo de poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales y revestimientos en polvo hechos a partir de las mismas

5 La presente invención se refiere a composiciones en polvo tal como se describe en esta memoria y tal como se describe en las reivindicaciones. Más particularmente, se refiere a composiciones en polvo que comprenden uno o más agentes de curado -tal como se describe en esta memoria y tal como se describe en las reivindicaciones-, uno o más poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales -tal como se describe en esta memoria y tal como se describe en las reivindicaciones-, a procedimientos de hacerlos, y a los revestimientos en polvo resistentes a la corrosión hechos a partir de los mismos.

10 Los revestimientos en polvo se han utilizado en un cierto número de aplicaciones sobre diversos sustratos metálicos, incluyendo revestimientos arquitectónicos sobre aluminio y revestimientos utilizados en la agricultura, la construcción y la industria de electrodomésticos sobre acero. Cada una de estas aplicaciones exige una excelente adhesión del revestimiento, resistencia a la corrosión para proteger el sustrato, humectación de pigmentos y resistencia a la intemperie. En otras aplicaciones de revestimiento en polvo, por ejemplo, revestimientos que contienen pigmentos de escamas metálicas unidas, los revestimientos contienen materiales corrosibles y exigen una excelente resistencia a la corrosión en el revestimiento, así como una excelente humectación del pigmento y adhesión del revestimiento.

15 Anteriormente, la resistencia a la corrosión y la adhesión a metal ha sido impartida a revestimientos en gran medida mediante el uso de aditivos, tales como fosfatos de metales, zinc o anti-corrosivos orgánicos, o a través del uso de cebadores resistentes a la corrosión que incluyen compuestos de cromo y fosfatos de metales. Sin embargo, los aditivos para resistencia a la corrosión han demostrado ser costosos y pueden plantear problemas de eliminación y potenciales riesgos medioambientales. Aún más, las imprimaciones y/o los revestimientos resistentes a la corrosión son costosos y a menudo requieren la integración de dos materiales de revestimiento de dos o más proveedores para diseñar una solución, especialmente en el caso de los revestimientos en polvo.

20 A la vista de las preocupaciones medioambientales planteadas por pretratamientos de corrosión, especialmente fosfatos de metales y pretratamientos que contienen cromo, los pretratamientos contra la corrosión han evolucionado recientemente hacia pretratamientos del revestimiento secado en el lugar, que se apartan de los pretratamientos que contienen fosfato y cromo. Sin embargo, los nuevos pretratamientos secados en el lugar pueden no funcionar tan bien como los pretratamientos líquidos más antiguos y la adhesión del revestimiento a los sustratos metálicos, especialmente la adhesión a los sustratos metálicos de bajo costo y menor calidad que se utilizan y exportan cada vez más en los mercados emergentes.

25 Buscando mejorar la adhesión de revestimientos en polvo a sustratos metálicos DSM N.V. da a conocer, en la solicitud publicada de la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual WO 02/1072664 A1, composiciones de revestimiento que comprenden poliésteres fosfatados, incluyendo composiciones de revestimiento en polvo, comprendiendo el poliéster fosfatado un poliéster aromático fosfatado que tiene un índice de acidez inferior a 10 mg de KOH/g de poliéster, o que comprende un poliéster alifático fosfatado que procede solo de monómeros alifáticos y que tiene un índice de acidez inferior a 20 mg de KOH/g de poliéster. De acuerdo con el documento WO 02/1072664 A1, se espera que los poliésteres fosfatados que tienen índices de acidez que oscilan por encima de los límites mencionados en el documento WO 02/072664 A1 sean inestables y, por lo tanto, se espera que proporcionen composiciones de revestimiento inestables. Por lo tanto, los revestimientos que comprenden los poliésteres fosfatados del documento

35 WO 02/1072664 A1 exhiben presuntamente una buena resistencia a la corrosión y adhesión a sustratos metálicos. Sin embargo, de acuerdo con el documento WO 02/1072664 A1, el índice de hidroxilo de los poliésteres fosfatados proporcionados de este modo no es crítico. De hecho, los poliésteres que tienen un índice de hidroxilo por encima de aproximadamente 25 mg de KOH/g de poliéster proporcionarían revestimientos con una resistencia a la intemperie de inadecuada a pobre.

40 El documento EP 0 600 546 A1 describe composiciones de aglutinantes para pinturas en polvo termoendurecibles. El documento EP 0 600 546 A1 no mencionó cómo proporcionar revestimientos en polvo capaces de proporcionar una resistencia a la corrosión al aluminio potenciada.

45 Los autores de la presente invención buscan resolver el problema de proporcionar composiciones en polvo que proporcionen revestimientos en polvo resistentes a la corrosión y películas que tienen una excelente adherencia del revestimiento, y resistencia a la intemperie aceptable, al tiempo que eviten aditivos o pretratamientos anti-corrosión costosos o peligrosos.

50 En términos generales, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición en polvo tal como se describe en esta memoria y tal como se describe en las reivindicaciones.

Más particularmente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición en polvo que comprende:

**a.** uno o más agentes de curado que comprenden una o más hidroxialquilamidas (HAA), resina epoxídica de bisfenol o aducto de poliamina de la misma, isocianurato de triglicidilo (TGIC) o mezclas de tris (oxiranilmetil) benceno-1,2,4-tricarboxilato con tereftalato de bis (2,3-epoxipropilo), y

**b.** uno o más poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales, en donde el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional,

- tiene un peso molecular medio ponderal, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrado con patrones de poliestireno, de 500 a 15000; y

- tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una tasa de calentamiento de 20 °C/min y tomándose la  $T_g$  en el punto medio de la inflexión, desde 30 hasta 130°C; y

- se elige de un poliéster aromático con contenido en fósforo, ácido funcional, con un índice de acidez de 15 mg o más de KOH/g de poliéster, un poliéster alifático con contenido en fósforo, ácido funcional, con un índice de acidez de 20 mg o más de KOH/g de poliéster y mezclas y combinaciones de los mismos, y

**c.** opcionalmente, una o más resinas o (co)polímeros elegidos de poliéster, epoxi, acrílico, poli((met)acrilato de glicidilo), uretano, silicona, híbridos de los mismos y mezclas de los mismos.

La presente invención proporciona composiciones en polvo que comprenden uno o más poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales, elegidos de un poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional y aromático que tiene un índice de acidez de 15 o más mg de KOH/g de poliéster y hasta 100 mg de KOH/g de poliéster, poliésteres alifáticos con contenido en fósforo, ácido funcionales, que tienen un índice de acidez de 20 o más mg de KOH/g de poliéster y hasta 100 mg de KOH/g de poliéster, y mezclas y combinaciones de los mismos. El poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional de la presente invención comprende el producto de reacción de uno o más poliacidos, uno o más ácidos con contenido en fósforo o una sal del mismo y uno o más polioles. Preferiblemente, el poliol se elige de un poliol que no contiene hidrógeno  $\beta$ , tal como, por ejemplo, neopentilglicol (NPG). Además, la presente invención proporciona métodos para preparar poliésteres funcionales con contenido en fósforo, ácido funcionales. Además, la presente invención proporciona revestimientos en polvo resistentes a la corrosión y películas hechas de las composiciones de la presente invención, tales como revestimientos sobre sustratos metálicos y sustratos recubiertos. Sustratos metálicos adecuados pueden comprender acero, aluminio, acero pretratado y aluminio pretratado, tal como, por ejemplo, acero o aluminio que ha sido pretratado con pretratamientos de secado en el lugar.

Las composiciones en polvo de la presente invención pueden comprender opcionalmente, una o más resinas o (co)polímeros elegidos de poliéster, epoxi, acrílico, poli ((met)acrilato de glicidilo), uretano, silicona, híbridos de los mismos, y mezclas de los mismos. La una o más resinas o (co)polímeros proporcionan un aglutinante que puede comprender, además, el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional de la presente invención. El aglutinante puede no incluir uno o más poliésteres con contenido en fósforo y ácido funcionales; en tales casos, el poliéster con contenido en fósforo y ácido funcional de la presente invención se añade a la composición en una cantidad de hasta 2,0 phr, o de hasta 10 phr para impartir resistencia a la corrosión y/o adhesión a sustratos.

Preferiblemente, las composiciones en polvo comprenden poliésteres con contenido en fósforo que tienen un índice de acidez de 20 a 60 mg de KOH/g de poliéster y uno o más agentes de curados. Agentes de curado preferidos pueden comprender una o más hidroxialquilamidas (HAA), tal como una  $\beta$ -hidroxialquilamida, resina epoxídica a base de bisfenol o aducto de poliamina de la misma, o isocianurato de triglicidilo (TGIC).

Las composiciones pueden comprender, además, uno o más pigmentos o colorantes, por ejemplo, un pigmento de escamas metálicas tales como escamas de aluminio, también llamado bronce de aluminio.

Los autores de la invención han descubierto que el poliéster con contenido en fósforo y ácido funcional de la presente invención proporciona polvos estables al almacenamiento. Además, los polvos que comprenden el poliéster con contenido en fósforo y ácido funcionales de la presente invención proporcionan revestimientos y películas que tienen buena resistencia a la corrosión y adhesión al metal, especialmente sustratos metálicos mal limpiados o sustratos metálicos que tienen una baja calidad o un pretratamiento mínimo. Además, el poliéster con contenido en fósforo y ácido funcional de la presente invención proporciona revestimientos o películas que tienen buenas propiedades de resistencia a la intemperie. Por consiguiente, los polvos de poliéster con contenido en fósforo y ácido funcional de la presente invención permiten la provisión de revestimientos o películas adecuados para su uso en equipos pesados para la construcción o la agricultura, y en materiales de construcción de acero o aluminio, tales como marcos de ventanas de aluminio extrudido.

- Los polvos basados en los poliésteres con contenido en fósforo y ácido funcionales de la presente invención proporcionan buenas propiedades de humectación y dispersión de pigmentos, especialmente en aplicaciones que utilizan pigmentos en escamas. Por consiguiente, los polvos de la presente invención pueden permitir una carga de pigmento más alta, una ocultación de pigmento más eficiente en revestimientos y películas en comparación con los mismos revestimientos o películas sin poliésteres con contenido en fósforo y ácido funcionales. Por lo tanto, los polvos de la presente invención pueden permitir la provisión de revestimientos de película delgada que no tengan más de 75 µm de grosor, o preferiblemente no más de 50 µm de grosor, o más preferiblemente no más de 40 µm de grosor.
- Todas las frases que comprenden paréntesis designan cualquiera o ambos de la materia entre paréntesis incluida y su ausencia. Por ejemplo, el término "(co)polímero" incluye, como alternativa, polímero, copolímero y mezclas de los mismos y el término "(met)acrílico" significa acrílico, metacrílico y mezclas de los mismos.
- A menos que se indique lo contrario, todos los procedimientos se refieren a y todos los ejemplos se realizaron en condiciones de temperatura y presión estándares (STP). Todos los intervalos citados en esta memoria son inclusivos y combinables. Por ejemplo, si un ingrediente puede estar presente en cantidades de 4% en peso o más, o 10% en peso o más, y en cantidades de hasta 25% en peso, entonces ese ingrediente puede estar presente en cantidades de 4 a 10% en peso, 4 a 25% en peso o 10 a 25% en peso.
- Tal como se utiliza en esta memoria, a menos que se indique lo contrario, la expresión "índice de acidez" significará la cantidad determinada por la siguiente ecuación:
- $$AN = (\text{Número de equivalentes en exceso utilizados para preparar el polímero}) \times (56,1 \text{ g/eq. de KOH}) \times (1000 \text{ mg de KOH/g de KOH}) / (\text{Número de gramos de polímero})$$
- en donde los equivalentes de ácido son el total de equivalentes de ácido carboxílico y con contenido en fósforo presentes, además en el que se supone que solo dos grupos ácidos en cualquier ácido con contenido en fósforo tienen el potencial de reaccionar e incorporarse químicamente a la resina, de modo que con el fin de calcular los equivalentes de ácido, el peso equivalente de cualquier ácido con contenido en fósforo es la mitad de su peso molecular y, aún más, en donde el número de gramos de polímero es la masa del producto dada después de ajustar la pérdida de agua en la condensación, es decir, restando la masa de agua igual al número de equivalentes de poliol presentes en la reacción global. El poliol que se pierde durante la reacción y se repone no se cuenta para el número de equivalentes de poliol utilizados para hacer el polímero resultante. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "poliéster alifático" significará cualquier poliéster hecho a partir de solo monómeros alifáticos, p. ej., ácido adípico y NPG.
- Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "poliéster aromático" significa un poliéster hecho de al menos un monómero aromático, p. ej., ácido isoftálico (IPA).
- Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "tamaño medio de partícula" significa, a menos que se indique lo contrario, el diámetro de partícula o la dimensión más grande de una partícula en una distribución de partículas según se determina por dispersión de luz láser utilizando un instrumento Malvern Mastersizer™ 2000 (Malvern Instruments Inc., Southboro, MA) según los procedimientos recomendados por el fabricante.
- Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "revestimiento en polvo" se refiere a una composición de revestimiento en polvo y la expresión "revestimiento en polvo" se refiere a un revestimiento formado a partir de una composición de revestimiento en polvo.
- Tal como se utiliza en esta memoria, el término "copolímero" significa cualquier polímero hecho a partir de dos o más monómeros diferentes. Por ejemplo, cada uno de los poliésteres hechos a partir de un ácido dicarboxílico, un diol y ácido fosfórico y un poliéster hecho de un ácido dicarboxílico y un diol es un copolímero.
- Tal como se utiliza en esta memoria, el término "híbrido" de cualquier (co)polímero o resina debe referirse a aductos, injertos o copolímeros de bloque y mezclas compatibles o compatibilizadas de tales (co)polímeros o resinas, tales como híbridos de poliéster epoxi.
- Tal como se utiliza en esta memoria, a menos que se indique otra cosa, la expresión "temperatura de transición vítrea" o "T<sub>g</sub>" de cualquier resina o (co)polímero se mide utilizando la calorimetría diferencial de barrido (DSC) (tasa de calentamiento de 20°C por minuto), tomando la T<sub>g</sub> en el punto medio de la inflexión. La T<sub>g</sub> puede calcularse alternativamente como se describe por Fox en *Bull. Amer Physics. Soc.*, 1, 3, página 123 (1956).
- Tal como se utiliza en esta memoria, a menos que se indique otra cosa, la expresión "índice de hidroxilo" significa la cantidad que se determine por titulación en fenoltaleína.

Tal como se utiliza en esta memoria, a menos que se indique otra cosa, la expresión "peso molecular" se refiere al peso molecular medio ponderal de un polímero medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrada con patrones de poliestireno.

5 Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "índice de hidroxilo" significa el número de mg de KOH por gramo de poliéster.

Tal como se utiliza en esta memoria, a menos que se indique otra cosa, la expresión "partes por cien de resina" o "phr" significa la cantidad, en peso, de un ingrediente por cada cien partes, en peso, basado en la cantidad total de resina, monómero reaccionante y (co)polímero contenido en una composición, que incluye agentes reticulantes, agentes de curado y cualquier aditivo reactivo, tal como un poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional.

10 Tal como se utiliza en esta memoria, el término "poliácido" significa cualquier compuesto orgánico que tiene dos o más grupos ácido carboxílico o su anhídrido, tales como, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos.

Tal como se utiliza en esta memoria, el término "poliol" significa cualquier compuesto orgánico que tiene dos o más grupos hidroxilo o de hidrógeno activo, tales como, por ejemplo, dioles y trioles.

15 Tal como se utiliza en esta memoria, el término "polímero" incluye polímeros que son el producto de reacción de cualquier número de diferentes monómeros, tales como terpolímeros, y tetrapolímeros y, además, incluye al azar, de bloque, segmentados y copolímeros de injerto, y cualquier mezcla o combinación de los mismos.

Tal como se utiliza en esta memoria, el término "producto" se refiere a revestimientos, películas, artículos de múltiples capas, sustratos recubiertos y capas finas de material acrílico.

Tal como se utiliza en esta memoria, los términos "resina" y "polímero" son intercambiables.

20 Tal como se utiliza en esta memoria, el término "% p" se refiere a % en peso.

El poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional de la presente invención contiene uno o más ácidos con contenido en fósforo unidos químicamente. Poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales, adecuados de la presente invención pueden tener un peso molecular medio ponderal de 500 a 15000. Preferiblemente, para proporcionar polvos más estables al almacenamiento, el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional tiene un peso molecular medio ponderal de 1000 o más, y, más preferiblemente, para uso como un único aglutinante, de 2000 o más. Para una humectación del pigmento y adhesión del producto a un sustrato mejoradas, el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional de la presente invención puede tener un peso molecular medio ponderal de 10000 o menos, o 6000 o menos.

30 T<sub>g</sub> adecuadas para poliésteres útiles con contenido en fósforo, ácido funcionales, pueden oscilar entre 30 °C o más, y pueden oscilar hasta 130 °C, preferiblemente hasta 80 °C.

El índice de acidez de cualquier poliéster adecuado con contenido en fósforo, ácido funcional oscila hasta 100 mg de KOH/g de poliéster, o hasta 70 mg de KOH/g de poliéster, y preferiblemente hasta 60 mg de KOH/g de poliéster. Preferiblemente, el índice de acidez oscila hasta 30 o más mg de KOH/g de poliéster.

35 Polioles adecuados incluyen, por ejemplo, uno o más dioles C<sub>2</sub> a C<sub>24</sub> lineales o ramificados. Preferiblemente, el poliol no tiene ningún hidrógeno β (hidrógeno beta para un grupo hidroxilo), porque los polioles que tienen hidrógeno β pueden perder agua para formar un subproducto alqueno y agua. Dioles preferidos incluyen dioles ramificados, tales como, por ejemplo, neopentilglicol (NPG) y 2-butilo, 2-etilo, 1,3-propano-diol (BEPD).

40 Poliácidos adecuados incluyen, por ejemplo, los ácidos carboxílicos difuncionales o funcionales superiores y sus anhídridos, tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido 1,12-dodecanodioico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroisoftálico y ácido metilhexahidroftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico (IPA), ácido ftálico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido piromelítico y anhídridos de los mismos. Poliácidos preferidos pueden incluir IPA, ácido ftálico y mezclas de los mismos con uno o más de otros poliácidos. El ácido ftálico puede proporcionar poliésteres con propiedades de resistencia a la intemperie y resistencia a la tracción relativamente altas.

45 Ácidos con contenido en fósforo adecuados incluyen, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfínico, ácido fosfinoso, ácido polifosfórico, ácido ortofosfórico, ácido metafosfórico, fosfato de ácido orgánico, oxiclورو de fósforo, ésteres alquílicos del ácido fosfórico, anhídridos del ácido fosfórico, sales de ácido fosfórico que contienen

hidrógeno, sales de ácido hipofosforoso que contienen hidrógeno, sales de ácido fosforoso que contienen hidrógeno, sales de ácido ortofosfórico que contienen hidrógeno, sales de ácido polifosfórico que contienen hidrógeno, sales de ácido metafosfórico que contienen hidrógeno y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el ácido con contenido en fósforo se puede elegir entre ácido ortofosfórico, ácido polifosfórico, ácido metafosfórico, sales de los mismos, mezclas de los mismos y mezclas de los mismos con otros ácidos con contenido en fósforo.

El poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional de la presente invención pueden hacerse a granel por condensación de uno o más polioles con un exceso de ácido, tomada sobre una base equivalente, que comprende uno o más ácidos con contenido en fósforo o sales de los mismos y uno o más poliácidos. Cantidades adecuadas del ácido que contiene fósforo, como reaccionante, pueden variar de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, y más preferiblemente hasta 1,5% en peso, estando basados todos los porcentajes en peso en el peso total de todos los reaccionantes utilizados para hacer el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional. Para determinar cuánto ácido es "exceso de ácido", cualquier poliol que se pierde durante la reacción por destilación o formación de subproductos no se cuenta ni en el número de equivalentes de poliol que se añade a la mezcla de reacción o que está contenido en el polímero resultante, tal como con el fin de calcular el índice de acidez. Por consiguiente, de vez en cuando a lo largo de la reacción, se pueden añadir polioles adicionales a la reacción para reponer el poliol perdido.

Para asegurar un producto de poliéster de ácido carboxílico funcional, el exceso de poliácido puede ser añadido, por ejemplo, en la última etapa de la reacción, tal como en rematar en los extremos el polímero con carboxílico, o el poliácido puede ser añadido en una o más etapas, alimentado o disparado a la mezcla de reacción, de modo que el poliácido que no haya reaccionado esté presente después de que se haya consumido todo el poliol. Preferiblemente, se añade poliácido a la reacción en curso cuando el índice de acidez cae por debajo de 15 o, preferiblemente, cuando el índice de acidez cae por debajo de 30, por ejemplo, 2 horas después de añadir completamente reaccionantes que darían un poliéster con un índice de acidez por debajo del límite deseado del índice de acidez, p. ej. 15 o 30.

Además, la funcionalidad carboxilo de los poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales se puede aumentar con el fin de reducir la cantidad de formación de subproductos de éter cíclico a partir de polioles libres, proporcionando con ello productos que tienen propiedades físicas mejoradas, tales como resistencia al impacto y resistencia a disolventes.

La reacción de polimerización de condensación puede llevarse a cabo a una temperatura de 100 a 450 °C, preferentemente, 250 °C o menos, más preferiblemente, de 150 °C a 220 °C. La temperatura de la reacción de polimerización puede estar limitada de modo que el ácido con contenido en fósforo no hidrolice el poliéster formador. Además, la temperatura de reacción puede disminuirse para reducir una parte o la totalidad de la cantidad de la formación de subproductos de éter cíclico que se produce con los polioles que no tienen hidrógenos  $\beta$ , para reducir la pérdida de polioles debido a la formación de subproductos alquenos, y para reducir la pérdida de cualquier poliol que se destila durante la reacción.

Los tiempos de reacción pueden variar desde 2 a 48 horas. La reacción se lleva a cabo en un recipiente no corrosible con dispositivos de mezcladura no corrosibles, tales como los hechos de vidrio, acero inoxidable o recubiertos con politetrafluoroetileno, preferiblemente vidrio. La reacción puede llevarse a cabo en una atmósfera de nitrógeno. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en un vacío de  $\leq 50$  mm/Hg, preferiblemente,  $\leq 10$  mm/Hg para separar el agua de reacción. Un producto de poliéster seco puede aislarse de cualquier manera conocida, incluyendo cualquiera de secado por pulverización, liofilización, evaporación instantánea o a través de desvolatilización durante la polimerización, o combinaciones de los mismos.

Para asegurar un peso molecular adecuado, en una realización, el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional se puede formar en dos-etapas que comprenden mezclar y hacer reaccionar ácido con contenido en fósforo, poliácido y exceso de poliol para formar enlaces éster fosfato que contiene una resina de poliéster hidroxilo funcional; a continuación, el poliéster hidroxilo funcional se remata en los extremos con uno o más poliácidos para hacer un poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional. Alternativamente, se forma un poliéster hidroxilo funcional haciendo reaccionar un exceso de poliol con poliácido. A continuación, se añade ácido con contenido en fósforo y, opcionalmente, se aumenta la temperatura de reacción, para formar una resina de poliéster hidroxilo funcional que contiene enlaces éster fosfato. Finalmente, el poliéster formado de este modo se remata en los extremos con poliácido para hacer que el poliéster sea funcional y que contenga fósforo.

El remate en los extremos de cualquier poliéster hidroxilo funcional comprende añadir un exceso de poliácido y hacer reaccionar la mezcla, así formada, opcionalmente, simultáneamente con el aumento de la temperatura de la mezcla de reacción por encima de la temperatura utilizada para formar el poliéster hidroxilo funcional. El remate en los extremos aumenta el índice de acidez, disminuye el índice de hidroxilo, puede reducir la decoloración y conduce a propiedades físicas y resistencia a la intemperie mejoradas. Un poliéster hidroxilo funcional puede ser rematado en los extremos con éxito con muchos poliácidos diferentes. Por ejemplo, cualquier poliéster con hidroxilo funcional se

puede rematar con un ácido carboxílico multifuncional, tal como ácido trimelítico o su anhídrido, para aumentar la densidad de reticulación del producto. En general, cuanto menor sea el pKa de la funcionalidad ácida, mejor. Preferiblemente, los poliácidos para el remate en los extremos comprenden cualquiera que tenga un pKa inferior al de los grupos ácido carboxílico libres en el poliéster que se va a rematar en los extremos, tal como se puede determinar mediante titulación. Ejemplos de poliácidos de remate preferidos se pueden elegir entre ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido maleico, ácido tereftálico y anhídrido succínico.

En una realización de la presente invención, el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional puede ser ligeramente ramificado para aumentar el revestimiento de la densidad de reticulación y mejorar el revestimiento de curado y las propiedades físicas. La ramificación se puede conferir al poliéster mezclando y haciendo reaccionar en cualquier poliol trifuncional y superior, tal como trimetilolpropano (TMP), de modo que reaccione en el polímero antes de que todo el poliácido reaccione en el polímero, por ejemplo, antes de añadir dioles o en una etapa o disparo durante la formación de un poliéster hidroxilo funcional.

Uno o más catalizadores de esterificación, tales como compuestos de trialkylestano pueden añadirse en cantidades desde 0,05 hasta 1,5 en % en p, basado en el peso total de la mezcla de reacción. Debido a que los ácidos con contenido en fósforo adecuados también pueden catalizar la reacción de esterificación, no son necesarios catalizadores de esterificación. Ejemplos de catalizadores adecuados pueden incluir óxido de dibutylestano, cloruro de estaño, dihidróxido de butilcloroestano u oxitanato de tetrabutilo.

Para evitar la decoloración, la reacción puede llevarse a cabo en presencia de 0,05 a 1,0 % en p, preferiblemente de 0,1 a 0,3 % en p, todos los porcentajes basados en el peso total de la mezcla de reacción, de un antioxidante, tal como fosfito, por ejemplo, trifenil fosfito.

La composición en polvo de la presente invención comprende un componente aglutinante, y puede comprender, además, uno o más agentes de curado para potenciar la densidad de reticulación y las propiedades físicas. El componente aglutinante puede comprender cualquier resina o (co)polímero que tenga una  $T_g$  de 30 °C o más, o 35 °C o más, preferiblemente 45 °C o más, y hasta 100 °C, o hasta 80 °C, preferiblemente hasta 70 °C, tal como uno o más poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales. Alternativamente, el componente aglutinante no comprende poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional, y la composición comprende, como aditivo, uno o más poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales para mejorar la resistencia a la corrosión, la adhesión a sustratos y/o la humectación de pigmentos. Por consiguiente, el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional de la presente invención puede comprender hasta 100 phr, es decir, todo el aglutinante más el agente de curado, o hasta 98 phr, o hasta 50 phr de las composiciones. En los casos en los que el uno o más poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales, se mezclan con uno o más de otros aglutinantes o se utilizan como un aditivo para uno o más aglutinantes, puede comprender 0,1 phr o más, o 5 phr o más de la composición en polvo.

Componentes aglutinantes adecuados pueden ser una o más resinas o (co)polímeros seleccionados de poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional, poliéster, epoxi, acrílico, poli((met)acrilato de glicidilo) (GMA), uretano, silicona, mezclas e híbridos de los mismos. Aglutinantes preferidos pueden comprender uno o más de poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional, poliéster o híbrido de epoxi-poliéster. En un híbrido epoxi-poliéster, el epoxi y el poliéster reaccionan entre sí para curar.

Aglutinantes de poliéster adecuados pueden incluir una o más de una resina de poliéster de ácido carboxílico amorfo funcional o hidroxilo funcional. Resinas de poliéster adecuadas pueden ser lineales o ramificadas, y pueden formarse mediante la polimerización de polioles y poliácidos. Poliésteres de ácido carboxílico funcionales pueden comprender el producto de reacción de uno o más polioles con un exceso de uno o más poliácidos alifáticos o alicíclicos. La  $T_g$  de un poliéster puede aumentarse incluyendo ácidos policarboxílicos aromáticos y sus anhídridos. Cadenas de resina de poliéster adecuadas pueden ser relativamente cortas, de modo que los poliésteres ácido funcionales deben tener índices de acidez de 15 a 100, por ejemplo de 25 a 90. Resinas de poliéster adecuadas que tienen grupos hidroxilo funcionales pueden tener índices de hidroxilo de 0 a 20, por ejemplo, 12 o menos, o 10 o menos.

En una realización preferida, uno o más poliésteres son resistentes a la intemperie. Poliésteres resistentes a la intemperie adecuados pueden comprender, por ejemplo, el producto de reacción de 15 a 90% en moles de IPA, de 5 a 30% en moles, por ejemplo de 15 a 30% en moles de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, con el resto de ácido, por ejemplo, 65% en moles o menos de ácido tereftálico, basado en el número total de moles de ácido presente, y de 50 a 100% en moles, tal como 70 a 100% en moles, de polioles ramificados que tienen de 5 a 11 átomos de carbono, tales como NPG, basado en el número total de moles de polioles presentes, en donde al menos 8% en moles de todos los reactivos tienen una funcionalidad de tres o más, tal como el trimetilolpropano, basado en el número total de moles de ácido y poliol presente.

Aglutinantes de resina epoxídica adecuados incluyen poliepóxidos, glicidil éteres de (oligo)bisfenoles condensados, preparados por reacción de bisfenol con halohidrinas, poliglicidil-éteres y -ésteres. Preferiblemente, las resinas epoxídicas consisten en partículas de uno o más glicidil éteres de (oligo)bisfenol A o F que tienen una viscosidad en estado fundido a 150 °C de 100 a 3500 centipoises (cps), preferiblemente de 200 a 2000 cps.

- 5 Las resinas acrílicas pueden comprender carboxilo, isocianato, amina, glicidilo o copolímeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>, tales como, por ejemplo, el producto de copolimerización de uno o más (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub> con, respectivamente, 1 a 10% en p., basado en el peso de todos los comonómeros, de ácido (met)acrílico, (met)acrilatos de isocianato alquilo, (met)acrilatos de aminoalquilo, (met)acrilatos de glicidilo (GMA) o (met)acrilatos de hidroxialquilo, y copolímeros con, p. ej., (met)acrilatos de alquilo.
- 10 Además, resinas acrílicas adecuadas pueden comprender homopolímeros de GMA y oligómeros y polímeros de uretano, poliéster y epoxi terminados en acrilato.

- 15 Resinas de silicona adecuadas pueden comprender cualquier resina de silicona lineal o ramificada que tiene una viscosidad de 500 y 10000 cps a 150 °C, por ejemplo de 1000 a 5000 cps, y que tienen sustituyentes orgánicos reactivos, tales como, por ejemplo, hidrocarburos monovalentes de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>24</sub> o (alquil)arilo, grupos alcoxi, (alquil)ariloxi, hidroxilo o silanol curables. Resinas de silicona útiles pueden tener un grado de sustitución orgánica de 1,5 o menos, adecuadamente de 1 a 1,5 para proporcionar revestimientos estables al calor. Preferiblemente, las resinas de silicona tienen una funcionalidad de silanol (Si-OH) condensable o una funcionalidad de hidroxilo, en donde el contenido de silanol o hidroxilo varía de 1,5 a 7% en p., por ejemplo de 2 a 5% en p. Hidrocarburos monovalentes preferidos incluyen fenilo, metilo y mezclas de los mismos. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "grado de sustitución orgánica" significa el número medio de grupos orgánicos sustituyentes por átomo de silicio y viene dado por la suma del porcentaje en moles de cada uno de los ingredientes reactivos utilizado para formar la silicona, multiplicado por el número de sustituyentes por átomo de silicio contenido en cada uno de los ingredientes.
- 20

Agentes de curado pueden comprender una o más resinas epoxídicas, hidroxialquilamidas y compuestos que contienen grupos funcionales carboxílicos.

- 25 Agentes de curado epoxi adecuados pueden comprender aductos epoxi de poliaminas, tales como aducto epoxi de bisfenol A de una diamina alifática, alicíclica o aromática, aductos epoxi de bisfenol A de imidazoles, tales como epoxi de bisfenol A de fenil imidazol, isocianurato de triglicidilo (TGIC), mezclas de tris(oxiranilmetil)benzeno-1,2,4-tricarboxilato con tereftalato de bis(2,3-epoxipropilo) y novolacas epoxi.

- 30 Agentes de curado de hidroxialquilamida (HAA) adecuados pueden comprender B-hidroxialquilamidas, tales como, por ejemplo, N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxietil)hexanodiamida, N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)hexanodiamida, di(β-hidroxietil)propilamida y di(β-hidroxialquil)alquil C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub> amidas.

- 35 Cantidades adecuadas del uno o más agentes de curado son cualquiera suficiente para efectuar el curado, tal como, por ejemplo, 1 phr o más, o 2 phr o más, o 10 phr o más, y hasta 50 phr, o hasta 20 phr, o, preferiblemente, hasta 15 phr, dependiendo de la química y la estequiometría particulares implicadas. Agentes de curado de HAA pueden utilizarse preferiblemente en cantidades de hasta 15 phr, o hasta 7 phr y en cantidades de 2 phr o más o 3 phr o más. En general, el uno o más polímeros o resinas pueden mezclarse con uno o más agentes de curado, de manera que la relación estequiométrica total de uno o más agentes de curado para cada uno de los polímeros o resinas varíe de 0,66:1,0 a 1,5:1,0.

- 40 En una realización, la suavidad de revestimientos, capas finas de material acrílico o películas puede mejorarse mediante la inclusión en las composiciones de hasta 20 phr, por ejemplo hasta 10 phr, de uno o más compuestos con contenido en grupo carboxílico-funcional elegido de un agente de curado de resina de poliéster al menos parcialmente cristalina que tiene un índice de acidez de 20 a 60 mg de KOH/g de poliéster y un índice de hidroxilo de 11 o menos mg de KOH/g de poliéster, y un agente de curado de ácido policarboxílico o polianhídrido cristalino que tiene hasta 4 funcionalidades ácido carboxílico y que tienen un índice de acidez entre 150 y 400 mg de KOH/g de poliéster, p. ej., ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido adípico o sus anhídridos. Poliésteres o polianhídridos cristalinos adecuados de ácidos carboxílicos que tienen funcionalidades ácido carboxílico de 2 o más. Poliésteres o polianhídridos cristalinos de este tipo pueden incluir, por ejemplo, polianhídrido alifático sólido ADDITOL™ P 791 (Cytac Surface Specialties Inc., Smyrna, GA). Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "poliésteres cristalinos" son aquellos que exhiben un único punto de fusión nítido en el intervalo de 60-150°C, medido por DSC. La cristalinidad puede aumentarse mediante la selección de una mezcla monomérica homogénea, tal como, por ejemplo, un único diol y un único ácido dicarboxílico, así como mediante el uso de monómeros alifáticos, tal como una mezcla de 1,6-hexanodiol y ácido adípico.
- 45
- 50

Las composiciones en polvo de la presente invención pueden comprender ingredientes adicionales, tales como, por ejemplo, pigmentos o colorantes, cargas, pigmentos de escamas metálicas, agentes de mateado, auxiliares de flujo

## ES 2 793 678 T3

en estado fundido, agentes de nivelación o aditivos desgasificantes, estabilizadores de luz, anti-corrosivos, agentes de desmoldeo y antioxidantes.

5 Uno o más de cada uno de los pigmentos o colorantes, p. ej., dióxido de titanio, negro de carbono, ftalocianinas orgánicas, pigmentos de esfera hueca o polímeros opacos; y cargas, tales como caolín, baritas y cargas de gran tamaño, pueden utilizarse en cantidades de 10 a 120 phr. Pueden añadirse cargas de gran tamaño, p. ej., las que tienen un tamaño de partícula medio de más de 25  $\mu\text{m}$ , tales como tierra de diatomeas, wollastonita o carbonato de calcio, para crear un revestimiento de acabado mate o una capa fina de material acrílico.

10 En otra realización, las composiciones en polvo de la presente invención comprenden escamas metálicas o pigmentos de efecto unidos o adheridos al polímero o resina para proporcionar revestimientos de aspecto metálico resistentes a la corrosión y películas. Escamas metálicas adecuadas pueden comprender escamas de aluminio. El bronce de aluminio, incluida la variedad de "formación de hojas" delgadas o la variedad más gruesa de no formación de hojas. Otras escamas metálicas adecuadas incluyen, por ejemplo, níquel, bronce, zinc, acero inoxidable, cobre, latón, aleaciones y mezclas de los mismos. Pigmentos de efecto adecuados incluyen, por ejemplo, micas recubiertas con óxidos de metales y pigmentos de interferencia, por ejemplo, pigmentos de interferencia ligera CHROMAFLAIR™, de Flex Products, Inc., Santa Rosa, CA. La cantidad de una o más escamas metálicas o pigmentos de efecto debe oscilar hasta 20 phr o menos, o 13,33 phr o menos para limitar el riesgo de explosividad de los polvos de revestimiento que contienen este tipo de materiales, mientras que materiales en escamas de este tipo pueden utilizarse en cantidades de 0,05 phr o más, o 0,2 phr o más, o 1 phr o más.

20 Para crear un acabado o aspecto mate, los polvos pueden comprender ceras, PTFE, arcillas organofílicas y (co)polímeros de acrilatos ácido-funcionales en una cantidad de 1 phr o más, o 2 phr o más, y hasta 50 phr, o hasta 20 phr, o hasta 10 phr.

Auxiliares de flujo en estado fundido, tales como copolímeros de (met)acrilato de alquilo y siliconas, y los agentes de desmoldeo pueden comprender 0,1 phr o más, o 0,5 phr o más, o 1 phr o más, y hasta 4 phr, o hasta 2,5 phr, o hasta 1,5 phr en los polvos de la presente invención.

25 Agentes de nivelación, p. ej., benzoína (2-hidroxi-1,2-difeniletanona) y alquil éteres y ésteres de benzoína, y estabilizadores de la luz, p. ej., aminas estéricamente impedidas y fenoles impedidos, pueden comprender de 0,3 a 4 phr en las composiciones en polvo de la presente invención. Además, anticorrosivos, tales como fosfato de zinc y otros fosfatos metálicos pueden comprender cantidades que varían hasta 10 phr, por ejemplo, de 0,01 a 5 phr de las composiciones en polvo de la presente invención. Antioxidantes, tales como benzotriazol, pueden comprender 30 cantidades de 0,1 a 1 phr de las composiciones en polvo de la presente invención.

Auxiliares de flujo en seco, tales como sílice de pirólisis y alúmina, y sílice de pirólisis tratada con alcoxisilanos, pueden añadirse al revestimiento en polvo en cantidades de 0,1 phr o más, o 0,5 phr o más, y hasta 1,5 phr, o hasta a 1,0 phr.

35 Composiciones en polvo de la presente invención comprenden una distribución de partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 5 a 120  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, 60  $\mu\text{m}$  o menos. Preferiblemente, los polvos de la presente invención tienen un tamaño de partícula medio de 10  $\mu\text{m}$  más, o 15  $\mu\text{m}$  o más, pueden tener un tamaño de partícula medio de 35  $\mu\text{m}$  o menos o, más preferiblemente, 25  $\mu\text{m}$  o menos. Las composiciones en polvo se pueden formar de cualquier manera conocida tal como, por ejemplo, combinando uno o más aglutinantes, y cualquier aditivo, excepto auxiliares de flujo en seco en una extrusora o un mezclador de masa fundida, seguido de secado, trituración y molienda hasta un tamaño de partícula deseado. Alternativamente, se puede formar una dispersión o suspensión acuosa o solvente 40 que comprende aglutinante y cualquier aditivo, excepto auxiliares de flujo en seco y se puede secar por pulverización. Los auxiliares de flujo en seco deben mezclarse posteriormente en el polvo del producto después de que se forme tal como, por ejemplo, mediante una simple mezclado.

45 Las composiciones en polvo pueden aplicarse a sustratos de cualquier manera conocida, tal como, por ejemplo, por pulverización electrostática o triboeléctrica o revestimiento en lecho fluido. Alternativamente, los polvos pueden conformarse en películas mediante extrusión, revestimiento en molde o técnicas de revestimiento en molde, o comprimiendo los polvos por debajo de una membrana o placa calentada y sobre un sustrato, o entre membranas, placas o sustratos calentados.

50 Las composiciones de la presente invención proporcionan revestimientos para muchos sustratos, incluyendo sustratos a los que revestimientos conocidos tienen una adherencia problemática. Las composiciones en polvo de la presente invención pueden aplicarse a cualquier sustrato de metal, plástico, caucho, vidrio o madera, tal como, por ejemplo, acero, acero estañado, metal galvanizado, aluminio, hierro, latón y acero o aluminio que no han sido pretratados y/o que no han sido limpiados, desbridados o desengrasados. Ejemplos de sustratos adecuados pueden incluir, por ejemplo, equipos agrícolas y de construcción y sus piezas, marcos de ventanas de aluminio, revestimiento de aluminio,

maquinaria, tuberías, motores pequeños, resortes de acero, bobinas de acero, latas, botellas y piezas de automóviles; compuestos moldeados en láminas, artículos laminados, artículos moldeados, textiles, fibras, telas tejidas, muebles de exterior y artículos deportivos.

### Ejemplos

#### 5 **Ejemplo 1:** Síntesis de un poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional

A una caldera de reacción de vidrio de 2 litros, equipada con una sonda termopar revestida de vidrio, varilla de agitación de vidrio y paleta, purga de nitrógeno y columna de reflujo empaquetada con perlas de material cerámico se añadió neopentilglicol (NPG) (781,13 g, 7,50 mol), catalizador de estaño (óxido de di-n-butilestano) Fascat™ 4201 (1,59 g) de Arkema Inc. (Filadelfia, PA) y fosfito de trifenilo (1,19 g). La caldera se purgó con gas nitrógeno a razón de 2 mL/min, y luego el contenido de la caldera se calentó a 140 °C para fundir el NPG. Se añadió ácido isoftálico (IPA) (996,80 g, 6,00 mol) con agitación en dos porciones iguales durante 10 minutos. Tras completar la adición de IPA a la caldera de agua, se añadió gota a gota ácido ortofosfórico a más del 85% (41,2 mL), con agitación, a 140°C a lo largo de un período de 10 minutos. El contenido de la caldera se calentó de 180 °C a 240 °C a presión ambiente a lo largo de un período de 12 horas para separar el agua y cualquier otro subproducto de la mezcla de reacción. La reacción se enfrió a 220 °C, y luego los contenidos de la caldera se descargaron en un recipiente antiadherente y se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se solidificaron. La resina de poliéster fosfato resultante tenía una  $T_g$  de 56 °C. Se determinó que el índice de acidez de la resina de poliéster era 29 por titulación de la base y se descubrió que la viscosidad de la masa fundida era 8.25 Poise a 200 °C utilizando un viscosímetro ICI de Cono y Placa calibrado según las especificaciones del fabricante.

#### 20 **Ejemplo 2:** Síntesis de un poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional

A una caldera de reacción de vidrio de 2 litros, equipada con una sonda termopar revestida de vidrio, varilla de agitación de vidrio y paleta, purga de nitrógeno y columna de reflujo empaquetada con perlas de material cerámico se añadió neopentilglicol (NPG) (781,13 g, 7,50 mol), catalizador de estaño Fascat™ 4201 (1,74 g) y fosfito de trifenilo (1,31 g). La caldera se purgó con gas nitrógeno a razón de 2 mL/min, y luego el contenido de la caldera se calentó a 150 °C para fundir el NPG. Se añadió ácido tereftálico (TA) (996,80 g, 6,00 mol) con agitación en dos porciones iguales durante 15 minutos, y luego la mezcla de reacción se calentó de 150 °C a 240 °C durante 16 horas para dar una resina hidroxilo funcional con un índice de acidez de 5 (por titulación con base) y un índice de hidroxilo de 124 (por titulación con fenoltaleína). La temperatura de reacción se redujo a 140 °C y luego se añadió gota a gota ácido ortofosfórico a más del 85% (41,2 mL), con agitación, a lo largo de un período de 15 minutos. El contenido de la caldera se calentó de 140 °C a 220 °C a presión ambiente durante tres horas y luego la temperatura de reacción se redujo a 180 °C y se añadió IPA (200,00 g, 1,20 mol), con agitación. La mezcla de reacción se calentó luego de 180 °C a 230 °C durante 3 horas para separar el agua y cualquier otro subproducto, seguido de enfriamiento a 150 °C y descarga del contenido de la caldera en una bandeja antiadherente, permitiendo que se enfríe a temperatura ambiente y se solidifique. La resina de poliéster fosfato resultante tenía una  $T_g$  de 62 °C. La resina de poliéster resultante que contiene fósforo tenía un índice de acidez de 75 (por titulación de base) y una viscosidad de la masa fundida de 6.25 Poise a 200 °C, medida con un viscosímetro ICI de Cono y Placa calibrado según las especificaciones del fabricante.

#### **Ejemplo 3:** Síntesis de un poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional

A una caldera de reacción de vidrio de 2 litros, equipada con una sonda termopar revestida de vidrio, varilla de agitación de vidrio y paleta, purga de nitrógeno y columna de reflujo empaquetada con perlas de material cerámico se añadió NPG (585,84 g, 5,62 mol). La caldera se purgó con gas nitrógeno a razón de 2 mL/min, y luego el contenido de la caldera se calentó a 150 °C para fundir el NPG. Con agitación, se añadieron catalizador de estaño, Fascat® 4201 (1,56 g), fosfito de trifenilo (1,20 g), ácido ortofosfórico a más del 85% (10,3 mL) y TA (830,67 g, 5,00 mol). La reacción se calentó de 150 °C a 240 °C durante 16 horas a presión ambiente, seguido de un calentamiento continuo a una presión reducida (23 mm/Hg) durante 10 minutos para separar trazas de agua restantes del reactor. Para contrarrestar la pérdida de monómero NPG de la reacción cuando se forma el éter cíclico, 3,3-dimetiloxetano (p.e. = 81 °C a 765 mm de Hg,  $d = 0,835$  g/mL) a aproximadamente 190 °C y más, debido a la deshidratación catalizada por ácido fosfórico del NPG, y para mantener la estequiometría de reacción deseada, se añadieron 60 gramos adicionales de NPG a la mezcla de reacción, seguido de calentamiento durante 4 horas a 220 °C y se añadió IPA (145.37 g, 0,88 mol), con agitación. Se permitió que la reacción continuara a presión ambiente durante 8 horas a 180-220 °C. El producto resultante se descargó en una bandeja antiadherente y se dejó enfriar a temperatura ambiente y solidificar. La resina de poliéster con contenido en fósforo resultante tenía un índice de acidez de 37 por titulación con base y una viscosidad de la masa fundida de 35,75 Poise a 200 °C utilizando un viscosímetro ICI de Cono y Placa calibrado según las especificaciones del fabricante.

**Ejemplos 4-9:** Formulación y rendimiento del revestimiento (los Ejemplos 4, 6 y 8 son Ejemplos Comparativos)

En cada uno de los siguientes ejemplos, se evaluó el rendimiento de un polvo y un revestimiento de polvo hecho del mismo, como sigue:

5 Espesor de la película: Se midió el espesor de película en seco utilizando un Calibrador del Espesor del Revestimiento PosiTector™ Modelo 6000-FN 1 de DeFelsko Corporación, Ogdensburg, NY, el espesor de la película en sustratos ferrosos se midió según la Norma ASTM D 1186-01 MÉTODO DE ENSAYO B - CALIBRADORES ELECTRÓNICOS "Standard Test Methods for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonmagnetic Coatings Applied to a Ferrous Base", 2001 y el espesor de la película en sustratos no ferrosos se midió de acuerdo con la Norma ASTM D 1400-00 "Standard Test Method for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonconductive Coatings Applied to a Nonferrous Base", 2000. El espesor de película se indica como el intervalo (bajo a alto) de tres lecturas medidas en la parte central del panel.

15 Tiempo de gelificación a 204 °C: Un 1/8° de cucharadita de té de polvo de revestimiento a ensayar se deja caer sobre una placa caliente con arranque simultáneo de un temporizador. La muestra se agita con la punta de un agitador de madera con suficiente movimiento para mezclar y derretir la muestra sobre una zona de una pulgada (2,54 centímetros) de diámetro. La agitación continúa con el levantamiento periódico del agitador a unas dos pulgadas (5,08 centímetros) de la placa caliente. Cuando el material ya no produce una hebra continua desde la placa caliente hasta el agitador cuando se levanta el agitador, el material se considera gelificado. El tiempo de gelificación indica qué tan rápido se curará una formulación en polvo a una temperatura especificada. Los tiempos de gelificación aceptables son aquellos más cortos que el tiempo de curado en uso a la temperatura testada.

20 HPMF a 191 ° C(mm): Cada una de las muestras de 0,75 g de polvo de revestimiento se prensó en una prensa de gránulos a las dimensiones de 12,7 mm de diámetro por 6 mm de espesor.

25 Una placa caliente a una temperatura constante se ajusta en un ángulo de 35°. El gránulo prensado se coloca en la parte superior de la placa caliente y se deja ablandar y fluir hacia debajo de la placa por la influencia de la gravedad. En general, cuanto más fluya el gránulo, tanto más liso será el revestimiento resultante. Para los clientes que prefieren revestimientos lisos, valores de HPMF mayores o iguales a 60 milímetros se consideran generalmente aceptables.

30 Brillo 20° y Brillo 60°: El brillo de un revestimiento curado se midió utilizando un medidor del micro-TRI-brillo BYK-Gardner (Byk-Gardner EE.UU., 9104 Guilford Road, Columbia, MD 21406 EE.UU.) de acuerdo con la Norma ASTM D 523-89 "Standard Test Method for Specular Gloss" (aprobado de nuevo en 1999). Las lecturas del brillo se reseñan como la media de tres lecturas cerca del centro de la muestra y se registran tanto en la geometría de 20° como en la geometría de 60°. Una lectura de brillo 60° se puede interpretar de la siguiente manera: 0-10: brillo muy bajo - acabado texturizado o acabado mate liso; 10-30: brillo bajo; 30-70: brillo medio; 70+ brillo alto. La geometría de 20° se utiliza para comparar muestras con valores de brillo 60° superiores a 70.

35 Impacto, directo e inverso: La resistencia al impacto directa e inversa se midió de acuerdo con la Norma ASTM D 2794-93 "Standard test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact)" (aprobado de nuevo en 2004). Este ensayo mide la fuerza máxima (dejando caer un peso de impacto de 1,81 kg (cuatro libras) sobre un indentador de 12.7 mm de diámetro (5/8 de pulgada) para generar impacto) soportado por el panel de revestimiento de ensayo sin la apariencia de grietas, haciéndose la inspección de las grietas sin aumento. El ensayo con el lado recubierto hacia arriba da un impacto directo; lado recubierto hacia abajo da un impacto inverso. Se utilizó un dispositivo de ensayo del impacto BYK-Gardner modelo G1120 de BYK-Gardner EE.UU., Columbia, MD, para obtener mediciones de resistencia al impacto.

40 Suavidad PCI: La suavidad del revestimiento se determinó visualmente comparando la piel de naranja (aspereza de la superficie) de los revestimientos ejemplificados a un conjunto de revestimiento estándares de suavidad, que se califican en una escala de 1-10, siendo 1 la superficie más áspera y siendo 10 la más suave. Los patrones de suavidad del revestimiento son suministrados por el Powder Coating Institute (PCI), Alexandria, VA.

45 Curvatura del Mandril: La flexibilidad (resistencia al agrietamiento) del revestimiento se determinó de acuerdo con la Norma ASTM D 522-93a TEST METHOD B – CYLINDRICAL MANDREL TEST "Standard Test Methods for Mandrel Bend of Attached Organic Coatings (aprobado de nuevo en 2001), utilizando un Conjunto de Mandril Cilíndrico BYK-Gardner modelo MG-1412 de BYK-Gardner EE.UU., Columbia, MD.

50 Ensayo de estabilidad del Almacenamiento de Polvo: La estabilidad al almacenamiento de polvos de revestimiento termoendurecibles, y la suavidad de los revestimientos resultantes de los mismos se determinó midiendo el Flujo de Masa Fundida en Placa Caliente (HPMF) y el Tiempo de Gelificación de recipientes de cada uno de los polvos de revestimiento (~100 g) después de almacenarlos en un horno de convección mantenido a 43,3 °C (110 °F) durante un

período de tiempo dado. Se extraen pequeñas muestras de las composiciones de revestimiento en polvo del horno y se testa en cuanto a su retención de propiedades en comparación con las composiciones de revestimiento en polvo recién preparadas.

- 5 **Metil Etil Cetona (MEK):** Determina el grado de curado de un material en polvo termoendurecible cuando se cura. Un aplicador con punta de algodón se satura con MEK y se frota un total de 50 frotamientos dobles de ida y vuelta a través de la superficie de un revestimiento de ensayo utilizando trazos de aproximadamente 2,6 cm y 2-2,5 kg de presión de aplicación. Un movimiento de ida y vuelta equivale a un doble frotamiento. El aplicador deberá permanecer saturado con MEK durante los 50 frotamientos dobles. Se considera que los revestimientos que muestran clasificaciones de resistencia a MEK de 4-5 tienen un curado, propiedades físicas y resistencia a disolventes aceptables para la mayoría de las aplicaciones. Los paneles de ensayo están clasificados en la Tabla 1, de la siguiente manera:

Tabla 1

Clasificación de Resistencia a MEK	Frotamiento	Grado de Curado o Indicación de Resistencia Química	Comentarios
5	Ninguno	Excelente	Sin frotamiento de la pigmentación del revestimiento. No suavizamiento ni deslustrado de la superficie del revestimiento.
4	Leve	Muy Buena	Ligero frotamiento del revestimiento o la pigmentación.
3	Moderado	Razonable a Buena	Frotamiento moderado del revestimiento o la pigmentación.
2	Pesado	Pobre a Buena	Fuerte frotamiento del revestimiento o la pigmentación.
1	Extremo	Muy Pobre a Ninguna	Frotamiento extremo del revestimiento o la pigmentación, o frotamiento completo a través del revestimiento al sustrato.

- 15 **Pulverización con Sal de Aluminio:** El ensayo de la corrosión por pulverización con sal de revestimientos aplicados a paneles Q de Tipo A de aluminio desnudo de 76,2 mm x 152,4 mm x 0,60 mm (3 pulgadas x 6 pulgadas x 0,25 pulgadas) paneles Q de Q-Lab Corporation, Cleveland, OH, se realizó de acuerdo con la Norma ASTM B 117-03 "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog)" (2003), cortando un punzón X (aproximadamente 75 mm de largo por 40 mm de ancho en el perímetro) a través del revestimiento hasta el sustrato metálico utilizando una cuchilla metálica afilada y ensayando. Se considera que un panel recubierto ha fallado en el ensayo de corrosión por pulverización de sal cuando el revestimiento se ha desunido (arrastrado) del sustrato a una distancia de 0,80 mm del punzón inicial. Cuanto más tiempo pase antes de que una muestra falle en el ensayo de pulverización de sal, mejor será la resistencia/protección frente a la corrosión del sistema de revestimiento/sustrato.

- 25 **Pulverización de Sal de Acero B-1000:** El ensayo de la corrosión por pulverización de sal de revestimientos aplicados a paneles de acero laminado en Frío enjuagados con agua desionizada de 76,2 mm x 152,4 mm x 0,66 mm (3 pulgadas x 6 pulgadas x 0,26 pulgadas) tratados con fosfato de hierro B1000 P60 DIW ACT pulido y sellados con cromo de ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, MI, se llevaron a cabo de acuerdo con las prácticas de la Norma ASTM B 117-03 "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus" (2003), cortando un punzón X (aproximadamente 75 mm de largo por 40 mm de ancho en el perímetro) a través del revestimiento hasta el sustrato de metal utilizando una cuchilla metálica afilada. Se considera que un panel recubierto ha fallado en las pruebas de corrosión por pulverización de sal cuando el revestimiento se ha desunido (arrastrado) del sustrato a una distancia de 0,80 mm del punzón inicial. Cuanto más tiempo pase antes de que una muestra falle en el ensayo de pulverización de sal, mejor será la resistencia a/protección frente a la corrosión del sistema de revestimiento/sustrato.

- 35 Los polvos de revestimiento enumeradas en la Tabla 2 se formularon por simple mezcladura en masa fundida de los ingredientes en una extrusora de doble husillo de 30 mm Baker Perkins (Baker Perkins Inc., Grand Rapids, MI) a 400 RPM, 50 de par y un ajuste de la temperatura del cilindro de 93 °C. La mezcla extrudida fundida resultante se alimentó a través de rodillos enfriados rápidamente para formar una lámina sólida que posteriormente se granuló en forma de virutas. Los aditivos posteriores a la mezcla (flujo seco), incluido Aeroxide™ Alu C, se mezclaron con las virutas agitándolos en una bolsa de plástico durante 10 segundos. Las virutas tratadas después de la mezcla se molieron después hasta obtener un polvo fino en un molino ultracentrífugo Retsch ZM 1000 (Retsch, Inc., Newtown, PA) a

## ES 2 793 678 T3

15000 RPM utilizando un tamiz de 1,0 mm. El polvo molido resultante se tamizó a través de un tamiz de 105 µm para su posterior aplicación para formar revestimientos.

Tabla 2: Formulaciones de polvo de revestimiento

EJEMPLO	4 (Comparación)	5	6 (Comparación)	7
Resina de Poliéster Carboxilada Saturada Crylcoat™ 2441-2 <sup>1</sup> (Índice de Acidez de 33)	93	////	////	////
Resina de Poliéster Carboxilada Saturada P-865 <sup>7</sup> (Índice de Acidez de 33-37)	////	////	95	75
Mezcla de polímero acrílico/Sílice Resiflow™ P67 <sup>2</sup>	1,4	1,4	1,4	1,4
Agente de nivelación de 2-hidroxi-1,2-difeniletanona Benzoina <sup>8</sup>	0,8	0,8	0,8	0,8
Dióxido Tióxido de Titanio TR 93 <sup>6</sup>	50	50	50	50
Agente de curado de isocianurato de 1,3,5-triglicidilo Araldite™ PT-810 <sup>5</sup>	7	8,5	////	////
Agente de curado N,N,N',N'-Tetrakis(2-hidroxietil)hexandiamida Primid™ XL-552 <sup>3</sup>	////	////	5	5
Poliéster del Ejemplo 2 (Índice de Acidez de 75)	////	46	////	////
Poliéster del Ejemplo 1 (Índice de Acidez de 29)	////	////	////	20
Resina de Poliéster Carboxilada Saturada Crylcoat 2409 <sup>1</sup> (Índice de Acidez de 33)	////	46	////	////
Óxido de Aluminio Ahumado Aeroxide™ Alu C <sup>4</sup>	0,20%	0,20%	0,20%	0,20%
1. Cytec Surface Specialties, Inc., Smyrna, GA. 2. Estron Chemical, Inc., Calvert City, KY. 3. EMS Chemie, Domat, Suiza. 4. Degussa AG, Duesseldorf, Alemania 5. Huntsman Advanced Materials Americas Inc., Brewster, NY. 6. Tioxide Huntsman, Downers Grove, IL. 7. DSM Coating Resins, Zwolle, Países Bajos. 8. GCA Chemical Corporation, Bradenton, FL				

- 5 Cada uno de los polvos de revestimiento mostrados en la Tabla 2 se aplicó a paneles Q de aluminio desnudo Tipo A de 76,2 mm x 152,4 mm x 0,66 mm (3 pulgadas X 6 pulgadas X 0,26 pulgadas) y paneles de Acero Laminado en Frío de 76,2 mm x 152,4 mm x 0,66 mm (3 pulgadas x 6 pulgadas x 0,25 pulgadas) B1000 P60 DIW ACT pulido con una pistola pulverizadora electrostática Nordson Versa Spray II, ajuste de tensión de la punta de la pistola: 60 kV (Nordson Corporation, Westlake, OH). Los paneles recubiertos se curaron en un horno eléctrico de circulación de aire caliente modelo Blue M DC-20G2 (Lindberg/Blue M, Asheville, NC) durante 15 minutos a 204 °C. Los revestimientos resultantes exhibieron propiedades físicas, como sigue:

TABLA 3: Resultados del ensayo de revestimiento en polvo

EJEMPLO	4	5	6	7
Espesor de Película (µm)	50,8- 63,5	50,8- 63,5	50,8- 63,5	50,8- 63,5
Tiempo de Gelificación a 204 °C (s)	170	240	57	50
HPMF a 191 °C (mm)	124	NM <sup>1</sup>	43	63
Brillo 20°	86	43	80	75

## ES 2 793 678 T3

EJEMPLO	4	5	6	7
Brillo 60°	96	86	96	96
Impacto directo kg-m (pulg.-lb)	1,84 (160)	0,46 (40)	1,84 (160)	0,23 (20)
Impacto, inverso kg-m (pulg.-lb)	1,84 (160)	0,23 (20)	1,84 (160)	0 (0)
Suavidad PCI	7	6	6	6
Curvatura del mandril	pasa	falla	pasa	pasa
MEK (50 frotamientos)	4	3	5	4
Resistencia a la corrosión				
Aluminio en Pulverización de Sal (1/32") (0,80 mm)	1344 h	3192 h	3192 h	> 3360 h
Acero en Pulverización de Sal B-1000 P-60 (1/32") (0,80 mm)	672 h	672 h	672 h	1512 h
1. No medido.				

5 Los revestimientos de los Ejemplos 5 y 7 exhiben una excelente resistencia a la corrosión, especialmente en polvos formulados con aglutinantes que comprenden un poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional, que tiene un índice de acidez de 29.

TABLA 4: Formulaciones en polvo de revestimiento

EJEMPLO	8 (comparación)	9 9
Crylcoat™ 2441-2 (Índice de Acidez 33)	95	////
Poliéster del Ejemplo 3 (Índice de Acidez 37)	////	95
Resiflow™ P67	1,4	1,4
Benjuí	0,8	0,8
Dióxido Tióxido de Titanio TR 93	50	50
Agente de Curado Primid™ XL-552	5	5
Sílice pirógena CAB-O-SIL M5 (Cabot Corporation, Tuscola, IL)	0,10%	0,10%

10 Los polvos de revestimiento mostradas en la Tabla 4 se aplicaron a paneles de Acero Laminado en Frío de 3 pulgadas x 6 pulgadas x 0,26 pulgadas (76,2 mm x 152,4 mm x 0,66 mm) B1000 P60 DIW ACT pulido utilizando una pistola pulverizadora electrostática Nordson Versa Spray II, con un ajuste de tensión de la punta de la pistola de 75 kV. Los paneles recubiertos se curaron en un horno eléctrico de circulación de aire caliente modelo Blue M DC-20G2 durante 15 minutos a 191 °C. Los revestimientos resultantes exhibieron propiedades físicas, como sigue:

TABLA 5: Resultados del ensayo de revestimiento en polvo

EJEMPLO	8	9
Espesor de película (µm)	50,8-68,6	50,8- 71,1
Tiempo de Gelificación a 204 °C (s)	55	54
HPMF a 191 °C (mm)	63	68
Brillo 20°	77	76
Brillo 60°	84	92
Impacto directo kg-m (pulg.-lb)	(160) [1,84]	(140) [1,61]
Impacto inverso kg-m (pulg.-lb)	(160) [1,84]	(140) [1,61]
Suavidad PCI	7	6
Curvatura del mandril	pasa	pasa

ES 2 793 678 T3

<b>EJEMPLO</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
MEK (50 frotamientos)	4	4

TABLA 6: Resultados del ensayo de revestimiento en polvo

<b>EJEMPLO</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
	Tiempo de Gelificación a 204 °C (s)		HPMF a 191 °C (mm)	
Días almacenados a 43,3 °C				
0	55	54	63	68
1	61	55	70	75
6	62	56	68	74
15	58	55	69	74
59	58	71	62	65

5 Como se muestra en la Tabla 6, el Tiempo de Gelificación de cada uno del Ejemplo 9 y del Ejemplo Comparativo 8 es muy bueno, incluso después de 59 días de almacenamiento. Cuando se compara la estabilidad al almacenamiento en base a los resultados de HPMF, cada uno del Ejemplos 9 y el Ejemplo Comparativo 8 muestran una excelente estabilidad al almacenamiento después de 59 días de almacenamiento a 43,3 °C, con mínimas pérdidas de flujo en estado fundido. Estos resultados indican que tanto los polvos de revestimiento recién preparados como los polvos de revestimiento que se han almacenado durante períodos de tiempo prolongados proporcionarán revestimientos con buenas propiedades de suavidad y apariencia.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición en polvo, que comprende:
- 5 **a.** uno o más agentes de curado que comprenden una o más hidroxialquilamidas (HAA), resina epoxídica de bisfenol o aducto de poliamina de la misma, isocianurato de triglicidilo (TGIC) o mezclas de tris(oxiranilmetil)benzeno-1,2,4-tricarboxilato con tereftalato de bis (2,3-epoxipropilo), y
- b.** uno o más poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales, en donde el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional,
- tiene un peso molecular medio ponderal, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) calibrado con patrones de poliestireno, de 500 a 15000; y
  - 10 • tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una tasa de calentamiento de 20 °C/min y tomándose la  $T_g$  en el punto medio de la inflexión, desde 30 hasta 130°C; y
  - se elige de un poliéster aromático con contenido en fósforo, ácido funcional, con un índice de acidez de 15 mg o más de KOH/g de poliéster, un poliéster alifático con contenido en fósforo, ácido funcional, con un índice de acidez de 20 o más mg de KOH/g de poliéster y mezclas y combinaciones de los mismos, y
- 15 **c.** opcionalmente, una o más resinas o (co)polímeros elegidos de poliéster, epoxi, acrílico, poli((met)acrilato de glicidilo), uretano, silicona, híbridos de los mismos y mezclas de los mismos.
2. La composición en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional tiene un índice de acidez de hasta 100 mg de KOH/g de poliéster.
- 20 3. La composición en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional tiene un índice de acidez de hasta 70 mg de KOH/g de poliéster.
4. La composición en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional tiene un índice de acidez de hasta 60 mg de KOH/g de poliéster.
- 25 5. La composición en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional tiene un índice de acidez de 20 a 60 mg de KOH/g de poliéster.
6. La composición en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional tiene un peso molecular medio ponderal de 500 a 10000.
- 30 7. La composición en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional tiene un peso molecular medio ponderal de 500 a 6000.
8. La composición en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional tiene un peso molecular medio ponderal de 1000 a 6000.
9. La composición en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el poliéster con contenido en fósforo, ácido funcional tiene un peso molecular medio ponderal de 2000 a 6000.
- 35 10. La composición en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que la  $T_g$  es de hasta 80 °C.
11. La composición en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que el agente de curado comprende una o más hidroxialquilamidas (HAA) o isocianurato de triglicidilo (TGIC).
- 40 12. La composición en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, que comprende, además, uno o más pigmentos.
13. La composición en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, que comprende, además, un pigmento metálico en escamas.
14. La composición en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que la una o más resinas o (co)polímeros es un poliéster.
- 45 15. La composición en polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en la que el uno o más poliésteres con contenido en fósforo, ácido funcionales está hecho por:

- A. condensar uno o más polioles con un exceso de ácido, tomado sobre una base equivalente, que comprende uno o más ácidos con contenido en fósforo o una sal del mismo y uno o más poliácidos para hacer que el poliéster sea con contenido en fósforo y ácido funcional; y
  - B. aislar el poliéster con contenido en fósforo y ácido funcional en forma seca.
- 5 16. La composición en polvo de acuerdo con la reivindicación 15, en la que A se realiza en dos etapas, a saber, A1 y A2, en donde
- A1 se mezcla y se hace reaccionar un ácido con contenido en fósforo, un poliácido y un exceso de poliol para formar enlaces de éster fosfato con contenido en poliéster hidroxilo funcional; y
  - A2. se rematan en los extremos los enlaces éster fosfato con contenido en poliéster hidroxilo funcionales con uno
- 10 o más poliácidos para hacer el poliéster con contenido en fósforo y ácido funcional.
17. Un revestimiento en polvo hecho de una composición en polvo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16.
18. Una película hecha de una composición en polvo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16.
- 15 19. Un sustrato recubierto con una composición en polvo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, o un revestimiento en polvo tal como se define en la reivindicación 17, o una película tal como se define en la reivindicación 18.
20. Uso de una composición en polvo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-16 para revestimientos en polvo y películas resistentes a la corrosión.