



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 302 081**

(51) Int. Cl.:  
**C09D 167/00** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04822170 .9**

(86) Fecha de presentación : **06.08.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1706466**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2006**

(54) Título: **Composiciones de revestimiento, su preparación y artículos revestidos obtenidos a partir de ellas.**

(30) Prioridad: **30.09.2003 US 676892**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.07.2008**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.07.2008**

(73) Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**  
**1 River Road**  
**Schenectady, New York 12345, US**

(72) Inventor/es: **Merfeld, Glen, David;**  
**Koeniger, Rainer;**  
**Acar, Ali, Ersin;**  
**Sybert, Paul, Dean y**  
**Su, Zhaohui**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 302 081 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento, su preparación y artículos revestidos obtenidos a partir de ellas.

5 **Antecedentes de la invención**

Esta invención se refiere a composiciones de revestimiento que comprenden poliarilatos, a los métodos de preparar poliarilatos y a artículos revestidos preparados usando las composiciones de revestimiento de la presente invención.

10 El comercio y la tecnología modernos emplean frecuentemente revestimientos orgánicos para proteger diversos sustratos sensibles de los efectos perjudiciales del medio ambiente. Muchos de tales revestimientos están limitados por la inestabilidad del color a largo plazo, una limitación que se evidencia por un amarilleado del revestimiento orgánico con el tiempo. El amarilleado debido a componentes poliméricos de un constituyente del revestimiento puede estar causado por la acción de radiación ultravioleta (UV). Otro problema frecuentemente encontrado con los revestimientos orgánicos basados en materiales poliméricos es la mala resistencia del revestimiento a compuestos químicos y disolventes después de su aplicación. Los revestimientos que son duros, químicamente resistentes y “resistentes a los 15 agentes atmosféricos” (es decir, resistentes a los efectos de la luz solar y otras condiciones medioambientales) tienen un elevado precio son buscados diligentemente.

20 Generalmente, se ha observado que hay un compromiso entre la resistencia a los agentes atmosféricos y la tenacidad en el comportamiento de las composiciones de revestimiento comerciales conocidas en la técnica. Una solución a este problema ha sido la combinación de composiciones epoxídicas extremadamente duras con poliésteres para dar revestimientos con resistencia a los agentes atmosféricos mejorada. De forma similar, los acrilatos, que son conocidos porque exhiben buena resistencia a los agentes atmosféricos pero mala tenacidad, han sido combinados con resinas de poliéster para mejorar su tenacidad. También se conocen composiciones que contienen resinas de poli(óxido de metileno) y diversos aditivos para mejorar la tenacidad o la resistencia al impacto.

25 En la presente invención, se ha encontrado que ciertos tipos de poliarilatos, conocidos por su buena resistencia a los agentes atmosféricos y resistencia química, son útiles en la preparación de nuevas composiciones de revestimiento que tienen excelente resistencia al arañado y otras propiedades. Hasta el presente, las unidades de poliarilatos terminados en hidroxilo se han preparado por medio de métodos de polimerización interfacial. A pesar de los recientes progresos en la síntesis de poliarilato interfacial, tales métodos interfaciales están limitados por una incapacidad para controlar el peso molecular de las cadenas de poliarilato crecientes. Típicamente, el método de polimerización interfacial proporciona poliarilatos con elevados pesos moleculares, materiales que pueden no ser apropiados para ciertas aplicaciones de revestimiento.

30 El documento US 2003/0180542 A1 describe composiciones que comprenden (a) un polímero térmicamente estable que comprende miembros de cadena de poliéster de arilato de resorcinol sustancialmente libres de uniones anhídrido que unen al menos dos meros de la cadena de polímero, y (b) al menos un aditivo estabilizador auxiliar seleccionado del grupo que consiste en 2,2'-(1,4-fenilen)bis(4H-3,1-benzoxazin-4-ona) y 1,3-bis[(2-ciano-3,3-difenilacrililoil)-oxi]-2,2-bis[(2-ciano-3,3-difenilacrililoil)oxi]metil-propano.

35 El documento US 2003/0072945 A1 describe artículos multicapas que comprenden: una capa de sustrato que comprende al menos un polímero termoplástico, polímero termoestable, material celulósico, vidrio o metal, y al menos una capa de revestimiento sobre ella, comprendiendo dicha capa de revestimiento al menos un aditivo estabilizador y un polímero térmicamente estable que comprende miembros de cadena de poliéster de arilato de resorcinol sustancialmente libres de uniones anhídrido que unen al menos dos meros de la cadena de polímero, preparados mediante un método interfacial que comprende las etapas de: (a) combinar al menos un resto de resorcinol y al menos un catalizador en una mezcla de agua y al menos un disolvente orgánico sustancialmente inmiscible con agua; y (b) añadir a la mezcla de (a) al menos un dicloruro de ácido dicarboxílico mientras se mantiene el pH entre 3 y 8,5 mediante la presencia de un aceptor de ácido, en la que la cantidad molar total de grupos cloruro de ácido es estequiométricamente deficiente con relación a la cantidad molar total de grupos fenólicos.

40 El documento US-A-5210155 describe composiciones de diéster terminado en fenol cristalinas no líquidas que pueden ser líquidas o sólidas y formulaciones reticulables que contienen una mezcla de los diésteres terminados en fenol y un agente de reticulación de amino.

45 El documento US 2002/0026028 A1 describe poliéster-polioles de baja masa molar que tienen una masa molar promedio ponderal  $M_w$  de hasta 3500 g/mol, índices de hidroxilo desde 80 hasta 280 mg/g e índices de acidez desde 5 hasta 40 mg/g, que comprenden unidades estructurales derivadas de compuestos monocíclicos o policíclicos alifáticos que contienen al menos dos grupos hidroxilo y/o epóxido y al menos un heteroátomo, compuestos polihidroxilados acíclicos o cíclicos alifáticos que contienen tres o más grupos hidroxilo por molécula, compuestos dihidroxilados alifáticos lineales o ramificados y ácidos policarboxílicos cíclicos alifáticos, solos o en una mezcla con copolímeros de acrilato de baja masa molar, se pueden procesar para dar materiales de revestimiento que secan rápidamente y tienen como resultado superficies libres de defectos.

60 El documento US-A-5580660 describe una composición ligante para revestimientos en polvo para uso como una capa superficial en la industria de la automoción. La composición ligante incluye un poliéster que contiene grupos hidroxilo y un poliácrlato que contiene grupos hidroxilo y un trímero de diisocianato de hexametileno en bloques.

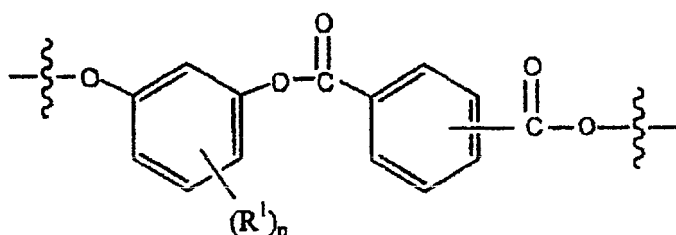
El documento JP 07 316471 A describe composiciones de revestimiento en polvo que comprenden al menos uno de un poliéster-poliol, acrílico-poliol o flúor-poliol y una poliuretodiona cristalina.

Sigue siendo de interés, por lo tanto, desarrollar composiciones de revestimiento que muestren resistencia al arañado, tenacidad, resistencia química y resistencia a los agentes atmosféricos, apropiadas para aplicación sobre diversos tipos de sustratos en una amplia variedad de aplicaciones. También hay necesidad de una metodología de síntesis para preparar polímeros que comprendan miembros de cadena de resorcinol que tengan peso molecular controlado. La presente invención se dirige a estos y otros desafíos y crea nuevas y altamente eficaces soluciones para ellos.

## Breve resumen de la invención

En un aspecto, la presente invención crea una composición de revestimiento que comprende componentes A, B y opcionalmente C:

(i) comprendiendo el componente A al menos un poliarilato, comprendiendo dicho poliarilato unidades estructurales que tienen la fórmula I



Fórmula (I)

en la que R<sup>1</sup> es, independientemente en cada caso, un radical alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y n es 0-3, comprendiendo además dicho poliarilato grupos hidroxifenólicos;

(ii) comprendiendo el componente B al menos una “especie orgánica” que comprende uno o más grupos funcionales, siendo dichos grupos funcionales químicamente reactivos con los grupos hidroxifenólicos del poliarilato del componente A; y opcionalmente

(iii) componente C, uno o más catalizadores que fomentan la reacción química entre los grupos hidroxilo del poliarilato del componente A y la “especie orgánica” del componente B.

En otro aspecto, la presente invención crea composiciones en polvo que comprenden al menos un poliarilato, comprendiendo dicho poliarilato unidades estructurales que tienen la fórmula I. Todavía en otro aspecto, la presente invención crea un método para preparar poliarilatos que comprenden unidades estructurales que tienen la fórmula I. Aún en otro aspecto, la presente invención crea un artículo revestido que comprende una capa de revestimiento preparada a partir de la composición de revestimiento de la invención.

## Descripción detallada de la invención

La presente invención se puede entender más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención y los ejemplos incluidos en ella. En la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a varios términos que se definirán que tienen los siguientes significados:

Las formas singulares “un”, “uno”, “una” y “el”, “la” incluyen referentes plurales a menos que el contexto dicte claramente de otro modo.

“Opcional” y “opcionalmente” significa que el acontecimiento o la circunstancia descritos posteriormente puede o no puede ocurrir, y que la descripción incluye casos donde el acontecimiento ocurre y casos donde no.

Como se usa en esta invención, la expresión “radical alifático” se refiere a un radical que tiene una valencia de al menos uno y que consiste en una ordenación lineal o ramificada de átomos que no es cíclica. La ordenación puede incluir heteroátomos tales como nitrógeno, azufre y oxígeno o puede estar compuesta exclusivamente de carbono e hidrógeno. Ejemplos de radicales alifáticos incluyen metilo, metileno, etilo, etileno, hexilo, hexametileno, metoxi, etoxi, tiometilo, tioetilo y los similares.

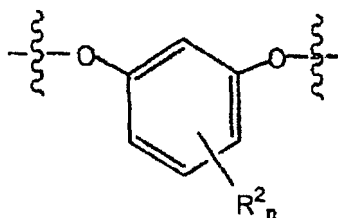
Como se usa en esta invención, la expresión “radical cicloalifático” se refiere a un radical que tiene una valencia de al menos uno y que comprende una ordenación de átomos que es cíclica pero que no es aromática, y que no comprende

además un anillo aromático. La ordenación puede incluir heteroátomos tales como nitrógeno, azufre y oxígeno o puede estar compuesta exclusivamente de carbono e hidrógeno. Ejemplos de radicales cicloalifáticos incluyen ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2-ciclohexiletil-1-ilo, tetrahidrofuranilo y los similares.

Como se usa en esta invención, la expresión “radical aromático” se refiere a un radical que tiene una valencia de al menos uno y que comprende al menos un anillo aromático. Ejemplos de radicales aromáticos incluyen fenilo, piridilo, furanilo, tienilo, naftilo, fenileno y bifenilo. La expresión incluye grupos que contienen componentes tanto aromáticos como alifáticos, por ejemplo, un grupo bencilo, un grupo fenetilo o un grupo naftilmetilo. La expresión también incluye grupos que comprenden grupos tanto aromáticos como cicloalifáticos, por ejemplo, 4-ciclopropilfenilo y 1,2,3,4-tetrahidroneftalen-1-ilo.

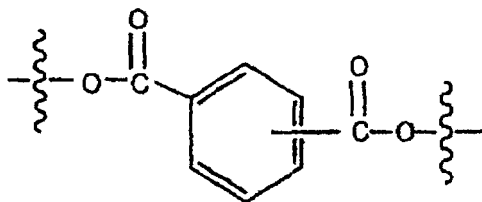
Como se indica, la presente invención crea una composición de revestimiento que comprende componentes A, B y opcionalmente C, en la que el componente A comprende al menos un poliarilato terminado en hidroxí que tiene unidades estructurales de fórmula I, el componente B es una especie orgánica que puede reaccionar con los grupos terminales hidroxí del componente A, y el componente C es un catalizador o mezcla de catalizadores.

Típicamente, el componente A comprende un poliarilato terminado en hidroxí que comprende miembros de cadena de poliéster de arilato. Dichos miembros de cadena comprenden al menos un resto de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí en combinación con al menos un resto de ácido dicarboxílico aromático. En una realización particular, el resto de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí se deriva de un resto de 1,3-dihidroxibenceno, ilustrado en el resto estructural de la fórmula (II), referido comúnmente a lo largo de esta memoria descriptiva como resorcinol o un resto de resorcinol. En la fórmula (II),  $R^2$  es al menos un alquilo de  $C_{1-12}$  o halógeno, y  $n$  es 0-3. El resorcinol o el resto de resorcinol, como se usa dentro del contexto de la presente invención, debería entenderse que incluye tanto 1,3-dihidroxibenceno no sustituido como 1,3-dihidroxibencenos sustituidos, a menos que se declare explícitamente de otro modo. La concentración de componente A de fórmula I en la composición de revestimiento está en el intervalo de alrededor de 1 hasta alrededor de 99 por ciento en peso de la composición de revestimiento. En una realización, la concentración de unidades estructurales de fórmula II en el componente A está en un intervalo entre alrededor de 0,01 y alrededor de 50 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento. En otra realización, la concentración de unidades estructurales de fórmula II en el componente A está en el intervalo entre alrededor de 0,1 y alrededor de 20 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento. Todavía en otra realización, la concentración de unidades estructurales II en el componente A está en el intervalo entre alrededor de 0,1 y alrededor de 10 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento.



Fórmula (II)

Los residuos de ácido dicarboxílico apropiados incluyen residuos de ácido dicarboxílico aromático derivados de restos monocíclicos, incluyendo ácido isoftálico, ácido tereftálico o mezclas de ácidos isoftálico y tereftálico, o de restos policíclicos. En varias realizaciones, los residuos de ácido dicarboxílico aromático se derivan de mezclas de ácidos isoftálico y tereftálico, como se ilustra típicamente en el resto estructural de fórmula (III).



Fórmula (III)

Por tanto, en una realización particular, la presente invención crea composiciones de revestimiento que comprenden poliarilatos terminados en hidroxí, comprendiendo dichos poliarilatos miembros de cadena de poliéster de arilato de resorcinol, como se ilustra típicamente en el resto estructural de fórmula (I), en la que  $R^1$  y  $n$  son como se definen previamente.

Los poliarilatos terminados en hidroxí presentes en el componente A se pueden preparar por varios métodos que incluyen la reacción interfacial de un hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí con un cloruro de diácido aromático. Métodos para llevar a cabo tales reacciones interfaciales para producir poliarilatos terminados en hidroxí están descritos en la solicitud de Estados Unidos en tramitación nº 120582 y en las patentes de Estados Unidos 6.306.507 y 6.294.647. Mediante el cuidadoso control de los parámetros de reacción durante la preparación interfacial de los poliarilatos terminados en hidroxí, se puede superar la mala estabilidad térmica que se observa a veces en tales poliarilatos.

Típicamente, el control del peso molecular de los poliarilatos terminados en hidroxí se ha mostrado difícil de alcanzar. En ausencia de un terminador de cadena, el peso molecular del poliarilato terminado en hidroxí producidos interfacialmente es relativamente insensible al control estequiométrico. Esto es particularmente cierto cuando el compuesto aromático disustituido con hidroxí y sus sales son altamente insolubles en el disolvente que forma la fase orgánica de la mezcla de reacción interfacial. Los primeros intentos para controlar el peso molecular del poliarilato condujeron al descubrimiento de que aumentando la relación molar del compuesto aromático disustituido con hidroxí al cloruro de diácido empleado, y disminuyendo la cantidad de agua presente en la reacción interfacial del compuesto aromático disustituido con hidroxí con el cloruro de diácido, se podría conseguir un control aumentado del peso molecular del poliarilato terminado en hidroxí sin el uso de un agente de remate de grupos terminales. Un fallo para controlar el peso molecular del poliarilato terminado en hidroxí limita la utilidad del poliarilato terminado en hidroxí en la preparación de las formulaciones de revestimiento debido a las mayores temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y la menor concentración de grupos terminales hidroxilo de los poliarilatos de mayor peso molecular con relación a los poliarilatos oligoméricos.

Se ha descubierto dentro del contexto de la presente invención que se puede conseguir un excelente control sobre el peso molecular del poliarilato terminado en hidroxí cuando el poliarilato se prepara en un medio de reacción que es esencialmente homogéneo con respecto a los reactantes orgánicos. Por lo tanto, en un aspecto, la presente invención crea un método para preparar poliarilatos de casi cualquier peso molecular en un procedimiento en el que la reacción de uno o más restos de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí con al menos un resto de ácido dicarboxílico se lleva a cabo bajo condiciones que son esencialmente homogéneas con respecto a los reactantes orgánicos.

El nuevo método descrito en esta invención se puede usar para preparar una amplia variedad de poliarilatos sustituidos con hidroxí tanto de altos como de bajos pesos moleculares y unidades estructurales ampliamente variables. Con "alto peso molecular" se quiere decir que el poliarilato tiene un peso molecular promedio ponderal ( $M_w$ ) por encima de 15.000 gramos por mol, medido por cromatografía de penetración en gel (GPC) usando patrones de peso molecular de poliestireno (PS). Con "bajo peso molecular" se quiere decir que el poliarilato tiene un peso molecular promedio ponderal de 15.000 gramos por mol o menos, medido por cromatografía de penetración en gel (GPC) usando patrones de peso molecular de poliestireno (PS). Para los fines de esta descripción, las expresiones "poliarilato oligomérico" y "poliarilato de bajo peso molecular" se usan de forma intercambiable.

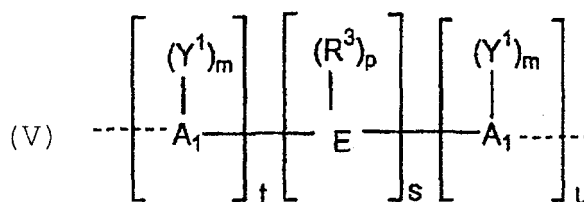
El nuevo método usado para preparar los poliarilatos terminados en hidroxí según el método de la presente invención comprende poner en contacto en una mezcla de reacción al menos un resto aromático disustituido con hidroxí, al menos una base orgánica, y al menos un dicloruro de ácido dicarboxílico (por conveniencia referido como un "cloruro de diácido"), en al menos un disolvente orgánico inerte.

En una realización de la presente invención, el proceso global toma la forma de etapas individuales. Así, en una primera etapa, al menos un resto de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí se mezcla con al menos una base orgánica en al menos un disolvente orgánico inerte para formar una mezcla. Típicamente, la mezcla que comprende el resto de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí, la base orgánica y el disolvente orgánico inerte es sustancialmente homogénea. En el contexto de la mezcla formada por el resto de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí, la base orgánica y el disolvente orgánico inerte, "sustancialmente homogénea" significa que al menos alrededor de 50 por ciento, preferentemente al menos alrededor de 75 por ciento, y aún más preferentemente al menos alrededor de 90 por ciento del resto de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí está disuelto en el disolvente orgánico.

Los hidrocarburos aromáticos disustituidos con hidroxí apropiados para preparar poliarilatos terminados en hidroxí incluyen los representados por la fórmula (IV)



en la que D es un radical aromático divalente. En algunas realizaciones, D tiene la estructura de la fórmula (V)



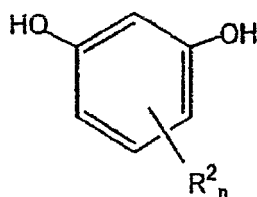
en la que cada A<sup>1</sup> representa independientemente un grupo aromático tal como fenileno, bifenileno, naftileno y los similares. E puede ser un grupo alquileo o alquilideno tal como metileno, etileno, etilideno, propileno, propilideno, isopropilideno, butileno, butilideno, isobutilideno, amileno, amilideno, isoamilideno, y los similares. Donde E sea un grupo alquileo o alquilideno, también puede consistir en dos o más grupos alquileo o alquilideno conectados por un resto diferente de alquileo o alquilideno, tal como una unión aromática; una unión amino terciario; una unión éter; una unión carbonilo; una unión que contiene silicio; o una unión que contiene azufre tal como sulfuro, sulfóxido, sulfona y los similares; o una unión que contiene fósforo tal como fosfinilo, fosfonilo y los similares. Además, E puede ser un grupo cicloalifático (p. ej., ciclopentilideno, ciclohexilideno, 3,3,5-trimetilciclohexilideno, metilciclohexilideno, 2-[2.2.1]-bicycloheptilideno, neopentilideno, ciclopentadecilideno, ciclododecilideno, adamantilideno, etc.); una unión que contiene azufre tal como sulfuro, sulfóxido o sulfona; una unión que contiene fósforo tal como fosfinilo o fosfonilo; una unión éter; un grupo carbonilo; un grupo nitrógeno terciario; o una unión que contiene silicio tal como silano o siloxi. R<sup>3</sup> es independientemente en cada caso un grupo hidrocarburo monovalente tal como alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo o cicloalquilo. Y<sup>1</sup> es independientemente en cada caso un átomo inorgánico tal como halógeno (flúor, bromo, cloro, yodo); un grupo inorgánico tal como nitro; un grupo orgánico tal como alquenilo, alilo, o R<sup>3</sup> anterior, o un grupo oxi tal como OR. La letra “m” representa cualquier número entero desde e incluyendo cero hasta el número de posiciones sobre A<sup>1</sup> disponibles para sustitución; “p” representa un número entero desde e incluyendo cero hasta al número de posiciones sobre E disponibles para sustitución; “t” representa un número entero igual a al menos uno; “s” es o cero o uno; y “u” representa cualquier número entero incluyendo cero.

En el compuesto de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxilo en el que D esté representado por la fórmula (V) anterior, cuando más de un sustituyente Y<sup>1</sup> esté presente, pueden ser el mismo o diferente. Lo mismo se mantiene cierto para el sustituyente R<sup>3</sup>. Donde “s” sea cero en la fórmula (V) y “u” no sea cero, los grupos aromáticos A<sup>1</sup> están unidos directamente sin puente de alquilideno u otro que intervenga. Las posiciones de los grupos hidroxilo e Y<sup>1</sup> sobre los grupos aromáticos A<sup>1</sup> se pueden variar en las posiciones orto, meta o para con respecto a las posiciones de los grupos hidroxilo (no mostrados en la figura V pero indicados por las líneas de trazos) y los agrupamientos pueden estar en relación vecinal, asimétrica o simétrica, donde dos o más átomos de carbono del anillo del residuo de hidrocarburo estén sustituidos con Y<sup>1</sup> y grupos hidroxilo. En algunas realizaciones particulares, los parámetros “t”, “s” y “u” son cada uno; ambos grupos aromáticos A<sup>1</sup> son radicales fenileno no sustituidos; y E es un grupo alquilideno tal como isopropilideno. En algunas realizaciones particulares, ambos grupos aromáticos A<sup>1</sup> son p-fenileno, aunque ambos pueden ser o- o m-fenileno o uno o- o m-fenileno y el otro p-fenileno.

Algunos ejemplos ilustrativos no limitativos de hidrocarburos aromáticos disustituidos con hidroxilo representados por la fórmula (V) incluyen los hidrocarburos aromáticos disustituidos con hidroxilo descritos por nombre o fórmula (genérica o específica) en la patente de Estados Unidos 4.217.438. Algunos ejemplos particulares de hidrocarburos aromáticos disustituidos con hidroxilo incluyen 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol; 4,4'-bis(3,5-dimetil)difenol; 1,1-bis(4-hidroxil-3-metilfenil)-ciclohexano; 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano; 2,4'-dihidroxidifenilmetano; bis(2-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxil-5-nitrofenil)metano; bis(4-hidroxil-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxil-2-clorofenil)etano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (comúnmente conocido como bisfenol A); 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxil-3-metilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxil-3-etilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxil-3-isopropilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxil-3,5-dimetilfenil)propano; 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxifenilpropano; bis(4-hidroxifenil)ciclohexilmetano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano; 2,4'-dihidroxifenilsulfona; 2,6-dihidroquinaftaleno; hidroquinona; resorcinol y resorcinoles sustituidos con alquilo de C<sub>1-12</sub>.

El término “alquilo” como se usa en las diversas realizaciones de la presente invención, se pretende que designe radicales tanto alquilo normal, alquilo ramificado, aralquilo, cicloalquilo como bicycloalquilo. En las diversas realizaciones, los radicales alquilo normal y ramificado son los que contienen desde 1 hasta alrededor de 12 átomos de carbono e incluyen como ejemplos ilustrativos no limitativos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, butilo terciario, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo. En diversas realizaciones, los radicales cicloalquilo son aquellos que contienen desde 3 hasta alrededor de 12 átomos de carbono en el anillo. Algunos ejemplos ilustrativos no limitativos de estos radicales cicloalquilo incluyen ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo y cicloheptilo. En diversas realizaciones los radicales aralquilo son los que contienen desde 7 hasta alrededor de 14 átomos de carbono; éstos incluyen, pero no se limitan a, bencilo, fenilbutilo, fenilpropilo y feniletilo. En diversas realizaciones, los radicales arilo usados en las diversas realizaciones de la presente invención son los que contienen desde 6 hasta 18 átomos de carbono en el anillo. Algunos ejemplos ilustrativos no limitativos de estos radicales arilo incluyen fenilo, bifenilo y naftilo.

En una realización de la presente invención, el hidrocarburo aromático disustituido con hidroxilo es un resto de resorcinol que tiene la fórmula VI en la que R<sup>2</sup> y n se definen como en la estructura II.



Fórmula (VI)

Los grupos alquilo, si están presentes, son preferentemente grupos alquilo de cadena lineal o ramificados, y están situados lo más a menudo en la posición "orto" con respecto a ambos átomos de oxígeno, aunque se contemplan otras situaciones en el anillo. Los grupos alquilo de C<sub>1-12</sub> apropiados incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, iso-butilo, t-butilo, nonilo y decilo, siendo el metilo particularmente preferido. Los grupos halógeno apropiados son grupos bromo, cloro y flúor.

El valor para n puede ser 0-3, preferentemente 0-2, y más preferentemente 0-1. Un resto de resorcinol preferido es 2-metilresorcinol. El resto de resorcinol más preferido es un resto de resorcinol no sustituido en el que n es cero.

La base orgánica sirve tanto para solubilizar el resto aromático disustituido con hidroxilo como para fomentar la reacción de polimerización del resto aromático disustituido con hidroxilo y los dicloruros de ácido dicarboxílico. La base orgánica puede estar presente en una cantidad correspondiente a entre alrededor de 0,9 y alrededor de 10, y preferentemente entre alrededor de 0,9 hasta 2,5 equivalentes con relación al resto aromático disustituido con hidroxilo. Las bases orgánicas apropiadas comprenden aminas orgánicas terciarias.

Las aminas orgánicas terciarias apropiadas se ilustran por trietilamina, N,N-dimetil-N-butilamina, N,N-diisopropil-N-etilamina, N,N-dietil-N-metilamina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y sus mezclas. Ejemplos adicionales de aminas terciarias apropiadas incluyen N-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-pirrolidinas, tal como N-etilpirrolidina; N-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-piperidinas, tal como N-etilpiperidina, N-metilpiperidina y N-isopropilpiperidina; N-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-morfolinas, tal como N-metilmorfolina y N-isopropilmorfolina; N-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-dihidroindoles, N-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-dihidroisindoles, N-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-tetrahydroquinolinas, N-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-tetrahydroisoquinolinas, N-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-benzomorfolinas, 1-azabicyclo[3.3.0]octano, quinuclidina, N-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-2-azabicyclo[2.2.1]octanos, N-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-2-azabicyclo[3.3.1]nonanos, y N-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-3-azabicyclo[3.3.1]nonanos; N,N,N',N'-tetraalquilalquilen-diaminas tales como N,N,N',N'-tetraetil-1,6-hexanodiamina. Las aminas terciarias particularmente preferidas son trietilamina y N-etilpiperidina.

Agentes adicionales que también se pueden añadir tanto para solubilizar el resto aromático disustituido con hidroxilo como para fomentar la reacción de polimerización del resto aromático disustituido con hidroxilo y los dicloruros de ácido dicarboxílico incluyen sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, y sus mezclas.

Las sales de amonio cuaternario apropiadas incluyen bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, bromuro de tetrapropilamonio, cloruro de tetrapropilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, cloruro de metiltributilamonio, cloruro de benciltributilamonio, cloruro de benciltriethylamonio, cloruro de trioctilmetilamonio, cloruro de cetildimetilbencilamonio, bromuro de octiltriethylamonio, bromuro de deciltriethylamonio, bromuro de lauriltriethylamonio, bromuro de cetiltrimetilamonio, bromuro de cetiltriethylamonio, cloruro de N-laurilpiridinio, bromuro de N-laurilpiridinio, bromuro de N-heptilpiridinio, cloruro de tricaprilmetilamonio (a veces conocido como ALIQUAT 336), cloruro de metil-trialquil de C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-amonio (a veces conocido como ADOGEN 464); y sales de N,N,N',N'-pentaalquil-alfa,omega-diamonio tales como las descritas en la patente de Estados Unidos nº 5.821.322.

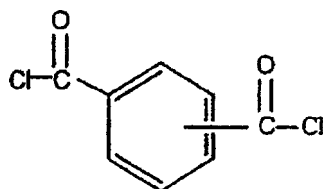
Las sales de fosfonio cuaternario apropiadas se ilustran por bromuro de tetrabutilfosfonio, cloruro de benciltrifenilfosfonio, bromuro de trietiloctadecilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilmetilfosfonio, bromuro de trietiletilfosfonio y bromuro de cetiltriethylfosfonio.

Los disolventes orgánicos inertes apropiados usados en la preparación de poliarilatos terminados en hidroxilo según el método de la presente invención incluyen disolventes alifáticos halogenados, disolventes aromáticos halogenados, disolventes de cetona alifática, disolventes de éster alifático, disolventes de éter alifático, disolventes de éter aromático, disolventes de amida alifática, disolventes de hidrocarburo alifático y disolventes de hidrocarburo aromático. Los disolventes orgánicos inertes se pueden usar solos o como mezclas de disolventes. Los disolventes alifáticos halogenados están ilustrados por diclorometano, cloroformo, tricloroetileno, tetracloroetano, 1,2-dicloroetano y los similares. Los disolventes aromáticos halogenados están ilustrados por clorobenceno, orto-diclorobenceno, fluorobenceno, clorotolueno, cloroxileno, cloronaftaleno y los similares. Los disolventes de cetona alifática están ilustrados por acetona, 2-butanona, ciclohexanona, dihidroisoforona, dihidroforona y las similares. Los disolventes de éster alifático están ilustrados por acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, y los similares. Los disolventes de éter alifático están ilustrados por dietiléter, tetrahydrofurano, dioxano y los similares. Los disolventes de éter aromático están ilustrados por anisol, difeniléter y los similares. Los disolventes de amida alifática están ilustrados por N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidinona, y los similares. Los disolventes de hidrocarburo alifático

están ilustrados por hexano, ciclohexano, isooctano, y los similares. Los disolventes de hidrocarburo aromático están ilustrados por tolueno, xileno, etilbenceno y los similares. Un disolvente especialmente preferido es el diclorometano.

En una segunda etapa del método usado en la preparación de poliarilatos terminados en hidroxí según la presente invención, se añade al menos un dicloruro de ácido dicarboxílico (cloruro de diácido) a la mezcla formada en la primera etapa, comprendiendo dicha mezcla al menos un resto de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí, al menos una base orgánica y al menos un disolvente orgánico inerte. Uno o más cloruros de diácido se añaden en una cantidad molar tal que la cantidad molar del cloruro de diácido en la mezcla sea estequiométricamente deficiente con relación a la cantidad molar total de restos de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí, para formar una mezcla de reacción.

Típicamente, los cloruros de diácido añadidos son principalmente cloruros de diácido aromáticos, no obstante, también se pueden emplear cloruros de diácido alifáticos. Los cloruros de diácido aromáticos apropiados están representados por cloruros de diácido monocíclicos, por ejemplo, dicloruro de isoftaloilo, dicloruro de tereftaloilo, y mezclas de dicloruros de isoftaloilo y tereftaloilo. Los cloruros de diácido policíclicos apropiados incluyen dicloruro de ácido difenildicarboxílico, dicloruro de ácido difeniléterdicarboxílico y dicloruro de ácido naftalendicarboxílico. El dicloruro de ácido naftalén-2,6-dicarboxílico es un cloruro de diácido policíclico preferido. Como se indica, se pueden emplear mezclas de varios cloruros de diácido, por ejemplo, mezclas de dicloruros de ácido dicarboxílico aromático monocíclico y policíclico. En una realización, el dicloruro de ácido dicarboxílico comprende una mezcla de dicloruros de isoftaloilo y tereftaloilo. El uso de una mezcla de dicloruros de isoftaloilo y tereftaloilo se representa convenientemente por la fórmula VII.

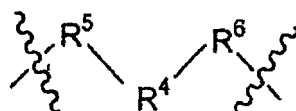


Fórmula (VII)

Debería notarse que la fórmula VII solamente indica que cualquiera de los dos o ambos de los dicloruros de isoftaloilo y tereftaloilo pueden estar presentes. En las realizaciones preferidas, los dicloruros de ácido dicarboxílico comprenden mezclas de dicloruro de isoftaloilo y tereftaloilo en una relación molar de dicloruro de isoftaloilo a tereftaloilo de alrededor de 0,2-5:1, y preferentemente alrededor de 0,8-2,5:1.

En una realización, la presente invención crea un nuevo método para preparar un poliarilato sustituido con hidroxí, en el que dicho poliarilato terminado en hidroxí comprende unidades estructurales derivadas de al menos un diol que tiene la estructura IV y al menos un cloruro de diácido aromático, comprendiendo además dicho poliarilato sustituido con hidroxí unidades estructurales ("miembros de cadena") derivados de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o dioles alifáticos. Las unidades estructurales derivadas de ácidos dicarboxílicos ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o dioles alifáticos se denominan en esta invención segmentos de "bloque blando".

La expresión bloque blando como se usa en esta invención, indica que algunos segmentos de estos polímeros particulares están hechos de unidades de monómero no aromático. Tales unidades de monómero no aromático son generalmente alifáticas y son conocidas por impartir flexibilidad a los polímeros que contienen bloque blando. En una realización, se puede preparar un poliarilato terminado en hidroxí usando el método de la presente invención, comprendiendo dicho poliarilato terminado en hidroxí unidades estructurales representadas por las fórmulas (II), (III) y (VIII):

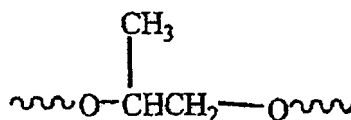


Fórmula (VIII)

en la que  $R^4$  es un radical alifático de  $C_2$ - $C_{100}$  o un radical cicloalifático de  $C_4$ - $C_{20}$ , y  $R^5$  y  $R^6$  representan cada uno independientemente un enlace,

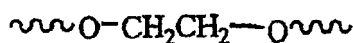


en las que la primera (a la izquierda) de las dos estructuras indicadas representa un grupo carbonilo con dos posiciones abiertas para la formación de enlace, y la segunda (a la derecha) de las dos estructuras representa un grupo oximetileno con dos posiciones abiertas para la formación de enlace. En diversas realizaciones,  $R^4$  es un radical alquileo de cadena lineal de  $C_{2-20}$ , radical alquileo ramificado de  $C_{3-10}$ , radical cicloalquileo de  $C_{4-10}$ , o un radical bicicloalquileo de  $C_{7-20}$ . Aún otras realizaciones proporcionan una composición en la que  $R^4$  represente alquileo de cadena lineal de  $C_{3-10}$  o cicloalquileo de  $C_6$ . En una realización,  $R^4$  comprende unidades estructurales que tienen la fórmula (IX):



Fórmula (IX)

Todavía en otra realización,  $R^4$  comprende unidades estructurales que tienen la fórmula (X):



Fórmula (X)

En diversas realizaciones de poliarilatos terminados en hidroxilo que contienen miembros de cadena de bloque blando,  $n$  en la fórmula (II) es cero. La concentración de las unidades de bloque blando en la cadena de poliarilato está en el intervalo entre alrededor de 0,01% hasta alrededor de 50%, más preferentemente alrededor de 0,1% hasta alrededor de 20%, y lo más preferentemente alrededor de 0,1% hasta alrededor de 10% en peso del peso total del poliarilato terminado en hidroxilo.

Típicamente, una vez que el dicloruro de ácido dicarboxílico se añade a la mezcla de reacción, la mezcla de reacción se agita bajo atmósfera inerte hasta que la reacción se complete y hayan reaccionado todos los dicloruros de ácido dicarboxílico. En una realización, se puede introducir gas nitrógeno dentro del reactor para proporcionar una atmósfera inerte.

Típicamente, en una etapa posterior en el procedimiento de polimerización en solución, la mezcla de reacción se apaga con un ácido inorgánico, por ejemplo, ácido clorhídrico. La capa orgánica se lava después varias veces con agua, y el producto, poliarilato terminado en hidroxilo, se puede aislar por precipitación con un "antisolvente" (p. ej., metanol), o se puede eliminar el disolvente inerte por destilación con vapor u otro medio convencional. Con el fin de caracterizar más fiablemente el poliarilato terminado en hidroxilo producto, se seca típicamente a elevada temperatura durante un periodo de 24 horas o así bajo vacío antes del análisis por técnicas tales como NMR.

El producto poliarilato preparado por el método descrito en las secciones precedentes se puede caracterizar por Cromatografía de Penetración en Gel (GPC) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Los pesos moleculares se presentan como peso molecular promedio numérico ( $M_n$ ) en gramos por mol (g/mol) o peso molecular promedio ponderal ( $M_w$ ) y se determinan por cromatografía de penetración en gel (GPC) usando patrones de peso molecular de poliestireno (PS). Los pesos moleculares también se pueden determinar por resonancia magnética nuclear (NMR). El peso molecular promedio numérico del poliarilato preparado por el método de polimerización en solución de la presente invención está típicamente en un intervalo entre alrededor de 500 y alrededor de 55.000 gramos por mol. En una realización, la composición de revestimiento de la presente invención comprende un poliarilato terminado en hidroxilo que tiene un peso molecular promedio numérico en un intervalo entre alrededor de 500 y alrededor de 5000 gramos por mol. En otra realización, la composición de revestimiento de la presente invención comprende un poliarilato terminado en hidroxilo que tiene un peso molecular promedio numérico en un intervalo entre alrededor de 2000 y alrededor de 5000 gramos por mol. Aún en otra realización, la composición de revestimiento de la presente invención comprende un poliarilato terminado en hidroxilo que tiene un peso molecular promedio numérico en un intervalo entre alrededor de 500 y alrededor de 2500 gramos por mol. Típicamente, el intervalo preferido de  $M_n$  de poliarilato oligomérico usado para hacer la composición de revestimiento es alrededor de 500 hasta alrededor de 5000 gramos por mol.

Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los poliarilatos oligoméricos se midieron por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Como se indica, en un aspecto primario, la presente invención crea una composición de revestimiento que comprende componentes A, B y opcionalmente C, en la que el componente A comprende al menos un poliarilato terminado en hidroxilo que tiene unidades estructurales de fórmula I, el componente B es una especie orgánica que puede reaccionar con los grupos hidroxilo terminales del componente A, y el componente C es un catalizador o mezcla de catalizadores que fomenta la reacción entre los componentes A y B. El componente B comprende al menos una especie orgánica que tiene uno o más grupos funcionales que pueden ser el mismo o diferentes, siendo dichos grupos funcionales

químicamente reactivos con los grupos hidroxí fenólicos del poliarylato del componente A. Mientras que se puede emplear cualquier grupo funcional capaz de reacción con los grupos hidroxí terminales del poliarylato del componente A, los grupos funcionales del grupo B se seleccionan típicamente del grupo que consiste en isocianatos, anhídridos, epóxidos, cloruros de ácido, ácidos carboxílicos, ésteres de ácido carboxílico activados, cloruros de sulfonilo, amidales, y aminales. En una realización, el componente B comprende al menos una resina de tipo melamina, resina de urea-formaldehído o una combinación de las mismas. En una realización alternativa, el componente B comprende un poliisocianato alifático. En una realización, el componente B comprende trímero de IPDI (isocianurato de diisocianato de isoforona, conocido comercialmente como VESTANAT T 1890). En otra realización, el componente B comprende un precursor de resina epoxídica un poliglicidilo. En una realización, el componente B comprende diglicidil-éter BPA (conocido comercialmente como EPON Resin 2002). Típicamente, la concentración de componente B es la composición de revestimiento descrita está en un intervalo entre alrededor de 1 hasta alrededor de 99 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento.

Como se indica, la composición de revestimiento puede comprender un componente C, un catalizador para fomentar la reacción, cuando está presente entre el componente A y el componente B, significando que la presencia o ausencia del componente C es opcional. Típicamente, el catalizador se selecciona del grupo que consiste en aminas terciarias, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, ácidos de Lewis y sus mezclas. Típicamente, el componente C está presente en una cantidad que corresponde a entre alrededor de 0,00001 y alrededor de 10 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento. En una realización, se puede usar como catalizador bromuro de benciltrimetilamonio (BTMAB).

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden contener una o más co-resinas. El término “co-resina” se usa para designar una especie polimérica que no entra dentro de la clase de materiales que pertenecen a la “especie orgánica” del componente B porque la co-resina no posee grupos funcionales capaces de reacción con los grupos hidroxí del componente A bajo condiciones típicamente usadas para la formación de un revestimiento. La co-resina puede tener o alto o bajo peso molecular, como se define en esta invención.

Los polímeros que son especialmente muy apropiados para uso como co-resinas incluyen policarbonatos, poliésteres, polieterimidias, polifenilén-éteres, polímeros de adición y los similares. Los poliésteres se ilustran por poli(arenodioatos de alquilenos), especialmente poli(tereftalato de etileno) (en lo sucesivo designado a veces “PET”), poli(tereftalato de 1,4-butileno) (en lo sucesivo designado a veces “PBT”), poli(tereftalato de trimetileno) (en lo sucesivo designado a veces “PTT”), poli(naftalato de etileno) (en lo sucesivo designado a veces “PEN”), poli(naftalato de butileno) (en lo sucesivo designado a veces “PBN”), poli(tereftalato de ciclohexanodimetanol), poli(tereftalato de ciclohexanodimetanol-co-etileno) (en lo sucesivo designado a veces “PETG”), y poli(1,4-ciclohexanodicarboxilato de 1,4-ciclohexanodimetilo) (en lo sucesivo designado a veces “PCCD”). Los poli(arenodioatos de alquilenos), poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de 1,4-butileno) son especialmente preferidos en ciertas aplicaciones de revestimiento. Los polímeros de adición apropiados incluyen homopolímeros y copolímeros, especialmente homopolímeros de compuestos alquenilaromáticos tales como poliestireno, incluyendo poliestireno sindiotáctico, y copolímeros de compuestos alquenilaromáticos con nitrilos etilénicamente insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; dienos, tales como butadieno e isopreno; y/o monómeros acrílicos tales como acrilato de etilo. Estos últimos copolímeros incluyen los copolímeros ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y ASA (acrilonitrilo-estireno-acrilato de alquilo). Los polímeros de adición como los usados en esta invención incluyen homopolímeros y copolímeros de poliacrilato que incluyen polímeros que comprenden unidades estructurales derivadas de metacrilato.

Las composiciones de revestimiento descritas en esta invención pueden comprender además aditivos reconocidos en la técnica incluyendo pigmentos orgánicos e inorgánicos, colorantes, modificadores de impacto, protectores UV, estabilizadores frente a la luz de amina con impedimento, agentes desgasificadores, inhibidores de la corrosión, modificadores de la tensión superficial, retardadores de la llama, cargas orgánicas e inorgánicas, estabilizadores y coadyuvantes de flujo.

Las composiciones de revestimiento descritas en esta invención se pueden preparar a través de varias rutas. En algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento se pueden preparar usando una base de disolvente orgánico o base de agua. Las composiciones de revestimiento también se pueden preparar a través de una ruta que es sustancialmente exenta de disolvente, por ejemplo, en forma de un revestimiento en polvo.

Las composiciones de revestimiento con base de disolvente que comprenden un poliarylato de fórmula I se pueden preparar mediante revestimiento en solución seguida por evaporación. Las formulaciones de revestimiento con base de disolvente se pueden preparar y disolver en disolventes apropiados para la colada en disolvente. Típicamente, los disolventes preferidos son dimetilacetamida y tetrahidrofurano o una mezcla de los mismos. No obstante, también se pueden emplear otros codisolventes tales como amidas (dimetilformamida, pirrolidona de metilo, etc.), ésteres (acetato de etilo, acetato de butilo, etc.), cetonas (acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, etc.), alcoholes (metanol, etanol, etc.), compuestos aromáticos (tolueno, xileno, etc.), disolventes halogenados (diclorometano, cloroformo, etc.) y sus mezclas. Las soluciones de las composiciones de revestimiento para colada en disolvente deberían mezclarse a fondo antes de echar la película sobre un sustrato. Las composiciones de revestimiento con base de agua tienen las composiciones de revestimiento dispersadas en la fase agua.

Las composiciones de revestimiento en polvo que comprenden al menos un poliarylato que posee unidades estructurales que tienen la fórmula I poseen propiedades físicas particularmente ventajosas para uso en revestimientos

en polvo cuando el poliarilato que posee unidades estructurales que tienen la fórmula es un poliarilato oligomérico. Como se indica, los poliarilatos que tienen casi cualquier peso molecular desde oligómeros de bajo peso molecular hasta polímeros de alto peso molecular se pueden preparar usando el nuevo procedimiento de síntesis descrito en esta invención que forma un aspecto de la presente invención. Debería notarse que el nuevo procedimiento descrito en detalle en las secciones precedentes de este documento se puede usar para preparar poliarilatos oligoméricos que sean, en algunos casos, poliarilatos oligoméricos cristalinos. A este respecto, el comportamiento de las formulaciones de revestimiento en polvo seco que comprenden poliarilatos oligoméricos se puede aumentar cuando los poliarilatos están en forma amorfa más bien que cristalina. Por lo tanto, en una realización, un poliarilato oligomérico cristalino se convierte en una forma amorfa para uso en una formulación de revestimiento según la presente invención. En una realización, con el fin de suprimir la cristalinidad, se extruye en estado fundido un poliarilato oligomérico cristalino en una extrusora produciendo por ello una forma amorfa del poliarilato oligomérico.

Típicamente, los componentes de las composiciones de revestimiento en polvo se muelen hasta formar un polvo para mezcla en seco y se mezclan en seco para producir una mezcla. Después de la mezcla en seco, se extruye la mezcla, se muele y se tamiza para preparar la formulación de revestimiento en polvo, que se puede depositar electrostáticamente sobre el sustrato que se va a revestir para producir un sustrato revestido. Por otra parte, la formulación de revestimiento se puede “colar con disolvente” o aplicar como una dispersión en agua sobre un sustrato para producir un sustrato revestido. El sustrato revestido se puede curar entonces a una temperatura particular durante cierto tiempo, o el sustrato revestido se puede someter a curado bajo un “perfil de curado” en el que las condiciones de curado tales como temperatura, tiempo y las similares se varían durante el proceso de curado. Las propiedades exhibidas por el revestimiento dependen de las condiciones de curado. Los intervalos de temperatura y tiempo de curado óptimos se pueden determinar usando las condiciones descritas en esta invención o, por otra parte, las condiciones de curado se pueden alcanzar tamizando un número modesto de diferentes condiciones de curado.

Las formulaciones de revestimiento descritas en esta invención tienen destacadas propiedades físicas que incluyen resistencia al arañado, resistencia química, dureza, tenacidad y resistencia a los agentes atmosféricos. La resistencia química, dureza, tenacidad y resistencia a los agentes atmosféricos de los revestimientos preparados usando las composiciones de revestimiento descritas en esta invención son, en muchos casos, superiores a las de los revestimientos preparados usando formulaciones de revestimiento conocidas. En un aspecto, los revestimientos preparados a partir de las composiciones de revestimiento de la presente invención muestran estabilidad a la luz aumentada. Así, cuando se expone a la luz UV, el componente de poliarilato de los revestimientos sujeto experimenta la reacción de foto-Fries para generar unidades estructurales de hidroxibenzofenona que sirven para proteger el revestimiento de reacción fotoquímica y degradación posteriores. Los fotoproductos de hidroxibenzofenona absorben eficazmente la luz en el intervalo del espectro “próximo a UV” y por ello se confiere estabilidad a la luz aumentada tras el revestimiento. De esta manera se cree que los revestimientos preparados usando las composiciones de revestimiento de la presente invención producen revestimientos que exhiben más robusta resistencia a los agentes atmosféricos aumentada y tenacidad incrementada.

En otra realización, la presente invención comprende artículos revestidos que comprenden una capa de sustrato que comprende al menos un polímero termoplástico, polímero termoestable, material celulósico, vidrio, cerámica o metal y al menos una capa de revestimiento sobre ella, estando preparada dicha capa de revestimiento usando las composiciones de revestimiento de la presente invención, comprendiendo dicha capa de revestimiento unidades estructurales que tienen la fórmula I. Opcionalmente, los artículos revestidos pueden comprender además una intercapa, por ejemplo, una intercapa de adhesivo, entre cualquier capa de sustrato y cualquier capa de revestimiento de polímero térmicamente estable. Los artículos revestidos de la invención incluyen, pero no se limitan a, los que comprenden una capa de sustrato y una capa de revestimiento que comprende poliarilato oligomérico; los que comprenden una capa de sustrato con una capa de revestimiento que comprende poliarilato oligomérico sobre cada cara de dicha capa de sustrato; y los que comprenden una capa de sustrato y al menos una capa de revestimiento que comprende poliarilato oligomérico con al menos una intercapa entre una capa de sustrato y una capa de revestimiento.

Los artículos revestidos producidos usando las composiciones de revestimiento de la presente invención tienen típicamente destacados brillo inicial, color inicial mejorado, resistencia a los agentes atmosféricos, resistencia al impacto y resistencia a los disolventes orgánicos encontrados en sus aplicaciones finales.

El material de la capa de sustrato en los artículos de esta invención puede ser al menos un polímero termoplástico, preparado ya sea por adición o condensación. Los polímeros de condensación incluyen, pero no se limitan a, policarbonatos, particularmente policarbonatos aromáticos, poli(éteres de fenileno), polietirimidas, poliésteres (distintos de los empleados para la capa de revestimiento, como se define más adelante) y poliamidas. Los policarbonatos y poliésteres son frecuentemente preferidos.

Los sustratos de poliéster incluyen, pero no se limitan a, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de 1,4-butileno), poli(tereftalato de trimetileno), poli(naftalato de etileno), poli(naftalato de butileno), poli(tereftalato de ciclohexanodimetanol), poli(tereftalato de ciclohexanodimetanol-co-etileno), y poli(1,4-ciclohexanodicarboxilato de ciclohexanodimetilo).

Los sustratos de polímero de adición apropiados incluyen polímeros homo- y copoliméricos de olefinas alifáticas y olefinas funcionalizadas tales como polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol viní-

lico), poli(vinil butiral), poli(acrilonitrilo), polímeros acrílicos tales como los de (met)acrilamidas o de (met)acrilatos de alquilo tales como poli(metacrilato de metilo) ("PMMA"), y polímeros de compuestos alquienaromáticos tales como poliestirenos, incluyendo poliestireno sindiotáctico. Los polímeros de adición preferidos para muchos fines son los poliestirenos y especialmente los copolímeros llamados ABS y ASA, que pueden contener cadenas laterales de estireno-acrilonitrilo termoplásticas no elastoméricas injertadas sobre un polímero base elastomérico de butadieno y acrilato de alquilo, respectivamente.

Mezclas de cualquiera de los anteriores polímeros también se pueden emplear como sustratos. Las mezclas típicas incluyen, pero no se limitan a, las que comprenden PC/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PC/PET, PC/polieterimida, PC/polisulfona, poliéster/polieterimida, PMMA/caucho acrílico, poli(éter de fenileno)-poliestireno, poli(éter de fenileno)-poliamida o poli(éter de fenileno)-poliéster. Aunque la capa de sustrato puede incorporar otros polímeros termoplásticos, los policarbonatos y/o polímeros de adición anteriormente descritos constituyen aún más preferentemente la mayor proporción de la misma.

La capa de sustrato en los artículos revestidos de esta invención también puede comprender al menos uno de cualquier polímero termoestable. Los sustratos de polímero termoestable apropiados incluyen, pero no se limitan a, los derivados de compuestos epoxídicos, ésteres de cianato, poliésteres insaturados, ftalato de dialilo, compuestos acrílicos, compuestos alquídicos, fenol-formaldehído, novolacas, resoles, bismaleimidas, resinas de PMR, melamina-formaldehído, urea-formaldehído, benzociclobutanos, hidroximetilfuranos e isocianatos. En una realización de la invención, el sustrato de polímero termoestable comprende además al menos un polímero termoplástico, tal como, pero no limitado a, poli(éter de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), polisulfona, polieterimida o poliéster. Dicho polímero termoplástico se combina típicamente con mezcla de monómero termoestable antes del curado de dicho termoestable.

En una realización de la invención, una capa de sustrato termoplástico o termoestable también incorpora al menos una carga y/o pigmento. Cargas entendedoras y de refuerzo y pigmentos ilustrativos incluyen silicatos, zeolitas, dióxido de titanio, polvo de piedra, fibras o esferas de vidrio, fibras de carbono, negro de humo, grafito, carbonato cálcico, talco, mica, litopón, óxido de cinc, silicato de circonio, óxidos de hierro, tierra de diatomeas, carbonato cálcico, óxido de magnesio, óxido crómico, óxido de circonio, óxido de aluminio, cuarzo triturado, arcilla calcinada, talco, caolín, asbestos, celulosa, harina de madera, corcho, fibras textiles de algodón y sintéticas, especialmente cargas de refuerzo tales como fibras de vidrio y fibras de carbono, así como colorantes tales como escamas metálicas, escamas y perlas de vidrio, partículas cerámicas, partículas de otro polímero, colorantes y pigmentos que pueden ser orgánicos, inorgánicos u organometálicos. En otra realización, la invención abarca artículos revestidos que comprenden una capa de sustrato termoestable cargado tal como un compuesto para moldeo en lámina (SMC, en sus siglas en inglés).

La capa de sustrato también puede comprender al menos un material celulósico que incluye, pero no limitado a, madera, papel, cartón, tablero de fibras, tablero de partículas, madera contrachapada, papel de construcción, papel Kraft, nitrato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, y los materiales que contienen compuestos celulósicos similares. La invención también abarca mezclas de al menos un material celulósico y cualquiera de al menos un polímero termoestable (particularmente un polímero termoestable adhesivo) o al menos un polímero termoplástico (particularmente un polímero termoplástico reciclado, tal como PET o policarbonato), o una mezcla de al menos un polímero termoestable y al menos un polímero termoplástico.

Los artículos revestidos abarcados por la invención también incluyen los que comprenden al menos una capa de vidrio. Típicamente, cualquier capa de vidrio es una capa de sustrato, aunque también se contemplan artículos revestidos que comprenden una capa de revestimiento de polímero térmicamente estable interpuesta entre una capa de vidrio y una capa de sustrato. Dependiendo de la naturaleza de las capas de revestimiento y de vidrio, se puede emplear beneficiosamente al menos una intercapa de adhesivo entre cualquier capa de vidrio y cualquier capa de revestimiento de polímero térmicamente estable. La intercapa de adhesivo puede ser transparente, opaca o translúcida. Para muchas aplicaciones se prefiere que la intercapa sea de naturaleza ópticamente transparente y tenga generalmente una transmisión mayor que alrededor de 60% y un valor de turbiedad menor que alrededor de 3% sin color desagradable.

Los artículos de metal expuestos al ambiente pueden exhibir deslustre, corrosión u otros fenómenos perjudiciales. Por lo tanto, en otra realización, la invención abarca artículos revestidos que comprenden al menos una capa de metal como capa de sustrato. Sustratos de metal representativos incluyen los que comprenden acero, aluminio, latón, cobre y otros metales o artículos que contienen metal, que pueden requerir protección del ambiente. Dependiendo de la naturaleza de las capas de revestimiento y de metal, se puede emplear beneficiosamente al menos una intercapa de adhesivo entre cualquier capa de metal y cualquier capa de revestimiento de polímero térmicamente estable.

Los artículos de esta invención se caracterizan por las propiedades beneficiosas usuales de la capa de sustrato, además de la resistencia a los agentes atmosféricos como se evidencia por la resistencia mejorada a la radiación ultravioleta y el mantenimiento del brillo y la resistencia a los disolventes.

Los artículos revestidos que se pueden hacer que comprenden polímeros térmicamente estables que comprenden miembros de cadena de poliéster de arilato de resorcinol incluyen componentes exteriores e interiores para automoción, camiones, vehículos militares y motocicletas, incluyendo paneles, paneles traseros, paneles laterales inferiores, guarniciones, guardabarros, puertas, tapas de cubiertas, tapas de maleteros, capotas, capós, techos, parachoques, salpicaderos, parillas, carcasas para espejos, apliques para pilares, revestimientos, molduras laterales para carrocería, cuberruedas, tapacubos, manillas para puertas, alerones, marcos de puertas, engastes para faros, faros, pilotos tra-

seros, alojamientos para pilotos traseros, engastes para pilotos traseros, cercos para placas de matrículas, bacas, y estribos; cerramientos, carcasas, paneles, y piezas para vehículos y dispositivos al aire libre; cerramientos para dispositivos eléctricos y de telecomunicación; muebles al aire libre; componentes para aviación; equipamiento para barcos y marino, incluyendo arreglos, cerramientos y carcasas; carcasas para motor fueraborda; carcasas para sondadores, embarcaciones personales; motos náuticas; piscinas; “spas”; barreños; escaleras; cubiertas para escaleras; aplicaciones para edificios y construcción tales como cristales, tejados, ventanas, suelos, accesorios o tratamientos para ventanas decorativos; cubiertas de vidrio tratado para cuadros, pinturas, carteles y artículos de exhibición similares; paneles de pared, y puertas; gráficos protegidos; señales exteriores e interiores; cerramientos, carcasas, paneles y piezas para máquinas narradoras automáticas (ATM, en sus siglas en inglés); cerramientos, carcasas, paneles y piezas para tractores para césped y jardín, cortacéspedes, y herramientas, incluyendo herramientas para el césped y el jardín; guarniciones para ventanas y puertas; equipamiento para deportes y juguetes; cerramientos, carcasas, paneles y piezas para vehículos para nieve; paneles y componentes para vehículos de recreo; equipo para campos de juegos; artículos hechos de combinaciones de plástico-madera; marcadores para recorrido de golf; cubiertas para pozos utilitarios; carcasas de ordenadores; carcasas de ordenadores de sobremesa; carcasas de ordenadores portátiles; carcasas de ordenadores para encima de las rodillas; carcasas de ordenadores que se sujetan en la mano; carcasas de monitores; carcasas de impresoras; teclados; carcasas de máquinas de fax; carcasas de copiadoras; carcasas de teléfonos; carcasas de teléfonos móviles; carcasas de transmisores de radio; carcasas de receptores de radio; aparatos de luz; accesorios para iluminación; carcasas para dispositivos de interfaz de red; carcasas de transformadores; carcasas de acondicionadores de aire; revestimiento o asientos para transporte público; revestimiento o asientos para trenes, metros o autobuses; carcasas para contadores; carcasas de antenas; revestimiento para platos de satélite; cascos y equipo protector personal revestidos; textiles naturales o sintéticos revestidos; películas fotográficas e impresiones fotográficas revestidas; artículos pintados revestidos; artículos coloreados revestidos; artículos fluorescentes revestidos; artículos de espuma revestidos; y aplicaciones similares. La invención contempla además operaciones de fabricación adicionales sobre dichos artículos tales como, pero no limitadas a, moldeo, decoración en el molde, cocción en un horno de pintura, estratificación y/o termoconformado.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se exponen para proveer a aquellos de experiencia normal en la técnica de una descripción detallada de como se llevan a cabo y se evalúan los métodos reivindicados en esta invención y no están destinados a limitar el alcance de lo que los inventores consideran como su invención. A menos que se indique de otro modo, las partes son en peso y la temperatura es en °C.

Los pesos moleculares se expresan como peso molecular promedio ponderal ( $M_w$ ) en gramos por mol (g/mol) y se determinaron por cromatografía de penetración en gel (GPC) usando patrones de peso molecular de poliestireno (PS). Las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los poliarilatos oligoméricos se midieron por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La resistencia química del revestimiento se ensayó por la técnica de “doble frotamiento” con metil etil cetona (MEK). Después del curado, los sustratos revestidos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y permanecieron en condiciones ambientes durante al menos 15 horas antes de ser sometidos a los ensayos de doble frotamiento con metil etil cetona (MEK) o de impacto. Los ensayos de doble frotamiento con MEK (DF MEK) se llevaron a cabo bajo condiciones ambientes usando un martillo de cabeza redonda de 0,908 kg como peso. La cabeza redondeada del martillo se envolvió en seis capas de estopilla de grado 10 y se empapó con metil etil cetona. La cabeza redondeada del martillo se colocó después sobre el revestimiento y se movió manualmente hacia delante y hacia atrás por el revestimiento bajo su propio peso. Cada recorrido hacia delante y hacia atrás se contó como un doble frotamiento. Cuando el sustrato quedó expuesto, se terminó el ensayo y se registró el número de dobles frotamientos hasta la exposición del sustrato. En los casos en los que el sustrato no quedó expuesto, los ensayos se terminaron después de 200 dobles frotamientos. Por lo tanto, el número real de dobles frotamientos con MEK requeridos para efectuar la exposición del sustrato puede ser mayor que el valor de 200 registrado.

Los ensayos de impacto se llevaron a cabo bajo condiciones ambientes usando una ligera variación del método ASTM D5420-98a usando un aparato de ensayos de impacto Gardner. Se registraron valores de impacto directo (“ID”) cuando el ensayo de mellado se llevó a cabo sobre la superficie revestida de la pieza de ensayo. Se registraron valores de impacto indirecto (“II”) cuando el ensayo de mellado se llevó a cabo sobre la superficie no revestida del sustrato. Para determinar las medidas de impacto sólo se usaron paneles de acero.

Los ejemplos 1-13 ilustran los métodos usados para preparar poliarilatos oligoméricos usados en este estudio. Se midieron las propiedades físicas de los poliarilatos oligoméricos y se presentan en la tabla 1. Los poliarilatos oligoméricos terminados en hidroxil preparados en los ejemplos 1-13 poseían grados de cristalinidad variables. La cristalinidad de los poliarilatos oligoméricos terminados en hidroxil no interfirió con la preparación de los revestimientos en polvo soportados en disolvente, no obstante, con el fin de preparar revestimientos en polvo seco eficaces los poliarilatos oligoméricos terminados en hidroxil habían de ser convertidos en forma amorfa antes de la formulación. En esta invención se dan detalles.

## ES 2 302 081 T3

### Ejemplos 1-2

Ejemplo 1: Preparación de poliarilato oligomérico terminado en hidroxí (70% de exceso de resorcinol). Se añadieron cloruro de metileno (60 ml) y resorcinol (10,48 g, 0,0952 moles) a un matraz de fondo redondo, de tres bocas, equipado con un condensador, agitador mecánico y embudo de adición. La mezcla heterogénea de disolvente y resorcinol se desgasificó durante 5-10 minutos con nitrógeno y después se añadió trietilamina (TEA, 33,1 ml, 0,238 moles). Cuando se hubo disuelto todo el resorcinol, se añadió por medio del embudo de adición una solución al 35% en peso de una mezcla 1:1 de cloruro de isoftaloilo y cloruro de tereftaloilo (0,056 moles en total) en cloruro de metileno, en un periodo de 10-15 minutos (min) mientras se agitaba vigorosamente la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se dejó agitar bajo nitrógeno durante 45-60 min adicionales. Después, se apagó la mezcla de reacción con HCl 2N hasta que el pH aparente de la mezcla estuvo en el intervalo entre alrededor de pH 1 y 2. La capa orgánica se lavó tres veces con agua y el poliarilato oligomérico terminado en hidroxí producto se precipitó en metanol acuoso (1 parte de agua y 5 partes de metanol). La relación en volumen de la solución en cloruro de metileno al antidisolvente de metanol acuoso fue alrededor de 1 a 15. El poliéster oligomérico terminado en hidroxí producto se secó a 60°C durante 2 días bajo vacío y se caracterizó por GPC y DSC. El ejemplo 2 se llevó a cabo análogamente. El ejemplo 2 incluyó 150 por ciento en moles de exceso de resorcinol. Los datos físicos para los ejemplos 1 y 2 se dan en la tabla 1.

### Ejemplo 3

Preparación de poliarilato oligomérico terminado en hidroxí (200% de exceso de resorcinol). Se añadieron cloruro de metileno (36 l) y resorcinol (7928 g, 72 moles) en un reactor de 189,3 litros, equipado con un condensador, agitador mecánico y depósito de adición. La mezcla heterogénea resultante se desgasificó durante 20 minutos con nitrógeno y después se añadió trietilamina (25 l, 180 moles). Cuando se hubo disuelto completamente el resorcinol, se añadieron 13921 gramos de una solución al 35% en peso que contenía 4872,5 gramos (24 moles) de una mezcla 1 a 1 de cloruro de isoftaloilo y cloruro de tereftaloilo en cloruro de metileno, usando una bomba para líquidos en un periodo de 20 min mientras se agitaba vigorosamente la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se dejó entonces agitar bajo nitrógeno durante 45-60 min adicionales. Después, se apagó la mezcla con entre alrededor de 76 y alrededor de 80 litros de HCl 2N para dar una mezcla con un pH aparente en un intervalo entre alrededor de 1 y alrededor de 2. La capa orgánica se lavó tres veces con agua y el poliéster oligomérico terminado en hidroxí producto se precipitó como se describe en los ejemplos 1 y 2. El producto se secó a 50°C durante 3 días bajo vacío y se caracterizó por GPC y DSC. El peso molecular promedio ponderal del poliéster oligomérico terminado en hidroxí producto fue de 1790 gramos/mol, medido por GPC. El grado de polimerización de este material se midió por NMR y se encontró que era aproximadamente 4 (GP=4). La preparación de poliarilatos oligoméricos terminados en hidroxí de peso molecular ( $M_w$ ) de 1420 gramos/mol (en lo sucesivo referido como poliarilato 1420) se llevó a cabo análogamente.

### Ejemplos 4-6

Ejemplo 4: Preparación de poliarilato oligomérico terminado en hidroxí con bloque blando de tetraetilenglicol (TEG) (70% de exceso de resorcinol). Se añadieron tetraetilenglicol (0,72 g, 3,6 mmol), trietilenamina (0,62 ml), dimetilaminopiridina (DMAP, 22,6 mg, 0,19 mmol) y cloruro de metileno (5 ml) en un matraz de fondo redondo de 20 ml (matraz 1) y se desgasificó con nitrógeno. A esta solución se añadieron 13,1 gramos de una solución al 35% en peso de una mezcla 1 a 1 de cloruro de isoftaloilo y cloruro de tereftaloilo en cloruro de metileno y la mezcla se agitó durante 15 min bajo nitrógeno. Se cargaron cloruro de metileno (190 ml) y resorcinol (31,4 g) a un segundo matraz de fondo redondo, de tres bocas (matraz 2) equipado con un condensador, agitador mecánico y embudo de adición. La mezcla heterogénea se desgasificó durante 5-10 min con nitrógeno y después se añadió trietilamina (99,3 ml). Cuando se hubo disuelto completamente el resorcinol, se añadió la solución contenida en el matraz 1 al matraz 2. Posteriormente, se añadieron por medio del embudo de adición 74,77 gramos de una solución al 35% en peso de una mezcla 1 a 1 de cloruro de isoftaloilo y cloruro de tereftaloilo en cloruro de metileno en 10-15 min. La mezcla de reacción se dejó agitar bajo nitrógeno durante 45-60 min adicionales y después se apagó y el producto se aisló como en los ejemplos 1 y 2. Los ejemplos 5 y 6 se llevaron a cabo análogamente. Los datos para los poliésteres oligoméricos terminados con hidroxí productos de los ejemplos 4-6 se reúnen en la tabla 1.

### Ejemplos 7-14

Ejemplo 7: Preparación de poliarilato oligomérico terminado en hidroxí con bloque blando ácido (150% de exceso de resorcinol). Se cargaron cloruro de metileno (400 ml) y resorcinol (68,9 g, 0,626 moles) a un matraz de fondo redondo, de tres bocas, equipado con un condensador, agitador mecánico y embudo de adición. La mezcla heterogénea resultante se desgasificó durante 5-10 min con nitrógeno y se añadió trietilamina (218 ml). Cuando se hubo disuelto completamente el resorcinol, se añadió, por medio del embudo de adición, una solución al 35% en peso de una mezcla 50/50 de cloruro de iso/tereftaloilo (0,225 moles, 45,7 g) y cloruro de sebacoilo (0,025 moles, 5,98 g) en cloruro de metileno en 10-15 min. La mezcla de reacción se dejó agitar bajo nitrógeno durante 45-60 min adicionales. La mezcla de reacción se apagó y el poliéster oligomérico terminado en hidroxí producto se aisló como se describe en el ejemplo 1.

El procedimiento experimental descrito en los ejemplos 8-14 fue esencialmente el mismo que el usado en el ejemplo 7. Los datos se dan en la tabla 1.

## ES 2 302 081 T3

TABLA 1

| Ejemplo | Polímero | Bloque<br>blando | % en moles de<br>bloque blando* | Mw   | Mn   | Tg<br>(°C) |
|---------|----------|------------------|---------------------------------|------|------|------------|
| 1       | EA161    | Ninguno          | -                               | 4161 | 2219 | 102        |
| 2       | EA160    | Ninguno          | -                               | 2746 | 1745 | 93         |
| 3       | EA170    | Ninguno          | -                               | 1790 | 705  | 84         |
| 4       | EA164-1  | TEG              | 2                               | 4914 | 2506 | nd         |
| 5       | EA164-2  | TEG              | 4                               | 4598 | 2562 | 97         |
| 6       | EA165    | TEG              | 2                               | 7006 | 3206 | nd         |
| 7       | EA181    | Sebacilo         | 10                              | 3720 | 1832 | 83         |
| 8       | EA182    | Sebacilo         | 5                               | 3632 | 1928 | 93         |
| 9       | EA184    | Sebacilo         | 10                              | 3273 | 1785 | 80         |
| 10      | EA188    | Sebacilo         | 10                              | 2985 | 1605 | 77         |
| 11      | EA183    | Adipilo          | 10                              | 3323 | 1763 | 92         |
| 12      | EA189    | Dodecilo         | 10                              | 2809 | 1348 | 72         |
| 13      | EA190    | Sebacilo         | 20                              | 3335 | 1436 | 60         |
| 14      | EA191    | Adipilo          | 10                              | 2935 | 1606 | 82         |

\* el % en moles de bloque blando se calculó con respecto al n° total de moles de cloruros de ácido añadidos.

Los siguientes ejemplos 15 a 35 describen la preparación de formulaciones de revestimiento en polvo coladas con disolvente usando los materiales de poliarilato oligomérico sintetizados en los ejemplos 1 a 14 en las secciones precedentes.

### Ejemplos 15-35

Los siguientes formulaciones de revestimiento se prepararon y disolvieron en disolventes apropiados para la colada con disolvente. Típicamente, se usaron como disolventes dimetilacetamida y tetrahidrofurano. Las soluciones de los revestimientos en polvo para colada con disolvente se colocaron sobre un rodillo de laboratorio durante al menos 10 minutos para asegurar la mezcla completa antes de la colada de la película sobre el sustrato.

Los revestimientos se aplicaron a dos sustratos diferentes: (i) AL-2024, paneles de aluminio de 10,16 x 15,24 cm y (ii) CRS-1008, paneles de acero de 10,16 x 15,24 cm pretratados B952. Ambos sustratos se enjuagaron con acetona y se secaron antes de ser revestidos. Estos sustratos fueron láminas prefabricadas procuradas de Q-PANEL LAB PRODUCTS INC. (para el aluminio) y ACT LABORATORIES INC. (para el acero).

Las formulaciones se aplicaron manualmente a los sustratos usando un bastidor extendedor de 0,254 mm. Después de la aplicación, los revestimientos se dejaron reposar y secar durante un corto tiempo bajo condiciones ambientes antes de ser curados a la temperatura y tiempo especificados.

El porcentaje en peso de cada componente usado en las formulaciones para los ejemplos 15-35 junto con los datos de propiedades se muestran en la tabla 2.

# ES 2 302 081 T3

TABLA 2

| Ejemplos poliarilato<br>oligomérico/epoxi | % en peso | Condiciones de<br>curado | DF MEK | ID  | II |
|-------------------------------------------|-----------|--------------------------|--------|-----|----|
| Ejemplo 15                                |           |                          |        |     |    |
| EA 170                                    | 78,5%     | 30 min a 120°C           | 200    | 5   | 0  |
| TGIC                                      | 18,6%     | 20 min a 140°C           | 200    | 30  | 0  |
| Epon Resin 2002                           | 0,0%      | 20 min a 160°C           | 200    | 20  | 0  |
| BTMAB                                     | 2,0%      |                          |        |     |    |
| Fluorad FC 4430                           | 1,0%      |                          |        |     |    |
| Ejemplo 16                                |           |                          |        |     |    |
| EA 170                                    | 57,5%     | 30 min a 120°C           | 110    | 10  | 0  |
| TGIC                                      | 10,2%     | 20 min a 140°C           | 200    | 40  | 5  |
| Epon Resin 2002                           | 29,4%     | 20 min a 160°C           | 200    | 60  | 40 |
| BTMAB                                     | 1,9%      |                          |        |     |    |
| Fluorad FC 4430                           | 1,0%      |                          |        |     |    |
| Ejemplo 17                                |           |                          |        |     |    |
| EA 170                                    | 45,4%     | 30 min a 120°C           | 52     | 30  | 10 |
| TGIC                                      | 5,4%      | 20 min a 140°C           | 200    | 50  | 40 |
| Epon Resin 2002                           | 46,3%     | 20 min a 160°C           | 200    | 70  | 50 |
| BTMAB                                     | 1,9%      |                          |        |     |    |
| Fluorad FC 4430                           | 1,0%      |                          |        |     |    |
| Ejemplo 18                                |           |                          |        |     |    |
| EA 170                                    | 37,5%     | 30 min a 120°C           | 26     | 90  | 20 |
| TGIC                                      | 2,2%      | 20 min a 140°C           | 200    | 120 | 90 |
| Epon Resin 2002                           | 57,4%     | 20 min a 160°C           | 200    | 80  | 50 |

# ES 2 302 081 T3

|    |                                               |       |                |     |     |     |
|----|-----------------------------------------------|-------|----------------|-----|-----|-----|
|    | BTMAB                                         | 2,0%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                               | 1,0%  |                |     |     |     |
| 5  |                                               |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo 19                                    |       |                |     |     |     |
|    | EA 170                                        | 31,9% | 30 min a 120°C | 18  | 100 | 50  |
| 10 | TGIC                                          | 0,0%  | 20 min a 140°C | 199 | 130 | 100 |
|    | Epon Resin 2002                               | 65,2% | 20 min a 160°C | 200 | 70  | 70  |
|    | BTMAB                                         | 1,9%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                               | 1,0%  |                |     |     |     |
| 15 |                                               |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo 20                                    |       |                |     |     |     |
|    | EA 170                                        | 73,7% | 20 min a 140°C | 200 | 20  | 0   |
| 20 | TGIC                                          | 0,0%  | 20 min a 160°C | 200 | 100 | 40  |
|    | RDGE                                          | 23,3% |                |     |     |     |
|    | BTMAB                                         | 2,0%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                               | 1,0%  |                |     |     |     |
| 25 |                                               |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo 21                                    |       |                |     |     |     |
|    | EA 170                                        | 74,6% | 20 min a 140°C | 200 | 30  | 0   |
| 30 | TGIC                                          | 4,4%  | 20 min a 160°C | 200 | 100 | 160 |
|    | RDGE                                          | 17,8% |                |     |     |     |
|    | BTMAB                                         | 2,1%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                               | 1,1%  |                |     |     |     |
| 35 |                                               |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo 22                                    |       |                |     |     |     |
|    | EA 170                                        | 75,8% | 20 min a 140°C | 200 | 30  | 0   |
| 40 | TGIC                                          | 9,0%  | 20 min a 160°C | 200 | 70  | 10  |
|    | RDGE                                          | 12,1% |                |     |     |     |
|    | BTMAB                                         | 2,1%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                               | 1,1%  |                |     |     |     |
| 45 |                                               |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo 23                                    |       |                |     |     |     |
|    | EA 170                                        | 77,0% | 20 min a 140°C | 200 | 30  | 0   |
| 50 | TGIC                                          | 13,7% | 20 min a 160°C | 200 | 60  | 20  |
|    | RDGE                                          | 6,1%  |                |     |     |     |
|    | BTMAB                                         | 2,2%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                               | 1,0%  |                |     |     |     |
| 55 |                                               |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo poliarilato<br>oligomérico/isocianato |       |                |     |     |     |
| 60 | Ejemplo 24                                    |       |                |     |     |     |
|    | EA 170                                        | 57,6% | 30 min a 120°C | 70  |     |     |
|    | Trímero de IPDI                               | 41,1% |                |     |     |     |
| 65 | Trietilamina                                  | 1,3%  |                |     |     |     |
|    |                                               |       |                |     |     |     |
|    |                                               |       |                |     |     |     |

# ES 2 302 081 T3

|    |                                             |       |                |     |     |     |
|----|---------------------------------------------|-------|----------------|-----|-----|-----|
| 5  | Ejemplo poliarilato<br>oligomérico/acrilato |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo 25                                  |       |                |     |     |     |
|    | EA 170                                      | 39,2% | 20 min a 160°C | 200 | 10  | 0   |
|    | Fineclad A-229-30-A                         | 57,8% |                |     |     |     |
| 10 | BTMAB                                       | 2,0%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                             | 1,0%  |                |     |     |     |
|    |                                             |       |                |     |     |     |
| 15 | Ejemplo poliarilato<br>oligomérico/PE/epoxi |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo 26                                  |       |                |     |     |     |
|    | POLIARILATO 1420                            | 6,2%  | 20 min a 160°C | 60  | 160 | 160 |
| 20 | Fine Clad M8950                             | 84,1% |                |     |     |     |
|    | TGIC                                        | 7,7%  |                |     |     |     |
|    | BTMAB                                       | 1,0%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                             | 1,0%  |                |     |     |     |
| 25 |                                             |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo 27                                  |       |                |     |     |     |
|    | POLIARILATO 1420                            | 16,1% | 20 min a 160°C | 168 | 160 | 160 |
| 30 | Fine Clad M8950                             | 71,9% |                |     |     |     |
|    | TGIC                                        | 10,0% |                |     |     |     |
|    | BTMAB                                       | 1,0%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                             | 1,0%  |                |     |     |     |
| 35 |                                             |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo 28                                  |       |                |     |     |     |
|    | POLIARILATO 1420                            | 19,9% | 20 min a 160°C | 100 | 160 | 160 |
| 40 | Fine Clad M8950                             | 67,2% |                |     |     |     |
|    | TGIC                                        | 10,9% |                |     |     |     |
|    | BTMAB                                       | 1,0%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                             | 1,0%  |                |     |     |     |
| 45 |                                             |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo 29                                  |       |                |     |     |     |
|    | POLIARILATO 1420                            | 24,6% | 20 min a 160°C | 200 | 160 | 160 |
| 50 | Fine Clad M8950                             | 61,5% |                |     |     |     |
|    | TGIC                                        | 11,9% |                |     |     |     |
|    | BTMAB                                       | 1,0%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                             | 1,0%  |                |     |     |     |
| 55 |                                             |       |                |     |     |     |
|    | Ejemplo 30                                  |       |                |     |     |     |
|    | POLIARILATO 1420                            | 28,3% | 20 min a 160°C | 200 | 160 | 130 |
| 60 | Fine Clad M8950                             | 56,9% |                |     |     |     |
|    | TGIC                                        | 12,8% |                |     |     |     |
|    | BTMAB                                       | 1,0%  |                |     |     |     |
|    | Fluorad FC 4430                             | 1,0%  |                |     |     |     |
| 65 |                                             |       |                |     |     |     |
|    |                                             |       |                |     |     |     |

# ES 2 302 081 T3

|    |                                                  |       |                |     |          |
|----|--------------------------------------------------|-------|----------------|-----|----------|
|    | Ejemplo 31                                       |       |                |     |          |
|    | POLIARILATO 1420                                 | 33,3% | 20 min a 160°C | 200 | 120 <100 |
| 5  | Fine Clad M8950                                  | 50,7% |                |     |          |
|    | TGIC                                             | 14,0% |                |     |          |
|    | BTMAB                                            | 1,0%  |                |     |          |
| 10 | Fluorad FC 4430                                  | 1,0%  |                |     |          |
|    |                                                  |       |                |     |          |
|    | Ejemplo comparativo 1                            |       |                |     |          |
|    | Fine Clad M8950                                  | 91,6% | 20 min a 160°C | 37  | 160 160  |
| 15 | TGIC                                             | 6,3%  |                |     |          |
|    | BTMAB                                            | 1,1%  |                |     |          |
|    | Fluorad FC 4430                                  | 1,0%  |                |     |          |
| 20 |                                                  |       |                |     |          |
|    | Ejemplo poliarilato oligomérico/epoxi/anhídrido  |       |                |     |          |
| 25 | Ejemplo 32                                       |       |                |     |          |
|    | EA 170                                           | 61,1% | 30 min a 120°C | 80  | 20 0     |
|    | Anhídrido ftálico                                | 6,7%  | 20 min a 140°C | 200 | 20 40    |
| 30 | RDGE                                             | 29,2% | 20 min a 160°C | 200 | 100 50   |
|    | BTMAB                                            | 2,0%  |                |     |          |
|    | Fluorad FC 4430                                  | 1,0%  |                |     |          |
|    |                                                  |       |                |     |          |
| 35 | Ejemplo 33                                       |       |                |     |          |
|    | EA 170                                           | 23,7% | 30 min a 120°C | 200 |          |
|    | Epon Resin 2002                                  | 69,8% | 30 min a 140°C | 200 |          |
| 40 | Anhídrido oxidiftálico                           | 5,8%  | 20 min a 160°C | 200 |          |
|    | N-Metilimidazol                                  | 1,0%  |                |     |          |
|    | Fluorad FC 4430                                  | 0,7%  |                |     |          |
|    |                                                  |       |                |     |          |
| 45 | Ejemplo poliarilato oligomérico/polifenol/epoxi  |       |                |     |          |
| 50 | Ejemplo 34                                       |       |                |     |          |
|    | EA 170                                           | 25,1% | 20 min a 160°C | 200 | 80 60    |
|    | DEH 82                                           | 17,6% |                |     |          |
|    | TGIC                                             | 5,9%  |                |     |          |
| 55 | Epon Resin 2002                                  | 49,8% |                |     |          |
|    | BTMAB                                            | 0,6%  |                |     |          |
|    | Fluorad FC 4430                                  | 1,0%  |                |     |          |
| 60 |                                                  |       |                |     |          |
|    | Ejemplo poliarilato oligomérico/epoxi/isocianato |       |                |     |          |
| 65 | Ejemplo 35                                       |       |                |     |          |
|    | EA 170                                           | 47,8% | 20 min a 180°C | 200 | 10 0     |

## ES 2 302 081 T3

|                 |        |  |  |  |  |
|-----------------|--------|--|--|--|--|
| Crelan NI2      | 37,5%  |  |  |  |  |
| TGIC            | 11,2%% |  |  |  |  |
| BTMAB           | 2,6%   |  |  |  |  |
| Fluorad FC 4430 | 1,0%   |  |  |  |  |

### Leyenda:

% Peso - tanto por ciento en peso de componentes no volátiles

DF MEK - Dobles frotamientos con metil etil cetona

ID - Impacto directo en el aparato de impactos Gardner

II - Impacto indirecto en el aparato de impactos Gardner

EA 170 - Oligómeros de poliarilato Mw=1790

TGIC - Isocianurato de triglicidilo

Epon Resin 2002 - copolímero de bisfenol A/epiclorhidrina, rematado terminalmente con éter de glicidilo

BTMAB - Bromuro de benciltrimetilamonio

Fluorad FC 4430 - Tensioactivo fluorado de 3M (estructura desconocida)

RDGE - Resorcinol-diglicidil-éter

Trímero de IPDI - Isocianurato de diisocianato de isoforona (Vestanat T 1890)

Fineclad A-229-30-A -Poliacrilato que contiene metacrilato de glicidilo

POLIARILATO 1420 - Mw=1420

Fine Clad M8950 - Poliéster que contiene grupos ácido carboxílico libres

DEH 82 - Copolímero de bisfenol A/epiclorhidrina, rematado terminalmente con bisfenol A

Crelan NI2 - Poliisocianato con bloques de caprolactama

Los ejemplos 15-35 muestran las formulaciones y propiedades físicas para revestimientos en polvo preparados usando poliarilatos oligoméricos terminados en hidroxí con materiales epoxídicos, de isocianato, de acrilato, de poliéster, de anhídrido y de polifenol.

El ejemplo comparativo 1 es la formulación sugerida por la bibliografía. Formulaciones similares hechas incluyendo el poliarilato oligomérico EA 170 se muestran en los ejemplos 26-30. La resistencia química de los revestimientos preparados en los ejemplos 26-30 se muestra que es superior en comportamiento a la del ejemplo comparativo 1.

Se prepararon formulaciones de revestimiento a partir de poliarilato oligomérico modificado con bloque blando y se ensayaron. Las formulaciones junto con los resultados del ensayo se dan en la tabla 3. Los poliarilatos oligoméricos modificados con bloque blando se pueden usar en formulaciones similares a las ya descritas en los ejemplos 15-35.

# ES 2 302 081 T3

TABLA 3

| 5  | Poliarilato oligomérico<br>modificado con<br>bloque blando | % en peso | Condiciones de<br>curado | DF MEK | ID  | II  |
|----|------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------|--------|-----|-----|
|    |                                                            |           |                          |        |     |     |
|    | Ejemplo 36                                                 |           |                          |        |     |     |
| 10 | EA 181                                                     | 54,3%     | 30 min a 120°C           | 20     | 20  | 0   |
|    | Epon Resin 2002                                            | 42,6%     | 20 min a 140°C           | 145    | 80  | 90  |
|    | BTMAB                                                      | 2,1%      | 20 min a 160°C           | 200    | 80  | 60  |
| 15 | Fluorad FC 4430                                            | 1,0%      |                          |        |     |     |
|    |                                                            |           |                          |        |     |     |
|    | Ejemplo 37                                                 |           |                          |        |     |     |
|    | EA 182                                                     | 55,5%     | 30 min a 120°C           | 23     | 30  | 0   |
| 20 | Epon Resin 2002                                            | 41,5%     | 20 min a 140°C           | 113    | 50  | 80  |
|    | BTMAB                                                      | 1,9%      | 20 min a 160°C           | 200    | 80  | 30  |
|    | Fluorad FC 4430                                            | 1,1%      |                          |        |     |     |
| 25 |                                                            |           |                          |        |     |     |
|    | Ejemplo 38                                                 |           |                          |        |     |     |
|    | EA 183                                                     | 53,4%     | 30 min a 120°C           | 14     | 30  | 0   |
| 30 | Epon Resin 2002                                            | 43,6%     | 20 min a 140°C           | 160    | 120 | 90  |
|    | BTMAB                                                      | 2,0%      | 20 min a 160°C           | 200    | 100 | 10  |
|    | Fluorad FC 4430                                            | 1,0%      |                          |        |     |     |
| 35 |                                                            |           |                          |        |     |     |
|    | Ejemplo 39                                                 |           |                          |        |     |     |
|    | EA 184                                                     | 53,7%     | 30 min a 120°C           | 21     | 50  | 0   |
|    | Epon Resin 2002                                            | 43,3%     | 20 min a 140°C           | 125    | 70  | 30  |
| 40 | BTMAB                                                      | 2,0%      | 20 min a 160°C           | 200    | 80  | 100 |
|    | Fluorad FC 4430                                            | 1,0%      |                          |        |     |     |
|    |                                                            |           |                          |        |     |     |
|    | Ejemplo 40                                                 |           |                          |        |     |     |
| 45 | EA 188                                                     | 50,9%     | 30 min a 120°C           | 25     | 30  | 0   |
|    | Epon Resin 2002                                            | 45,9%     | 20 min a 140°C           | 200    | 50  | 10  |
|    | BTMAB                                                      | 2,0%      | 20 min a 160°C           | 200    | 50  | 30  |

## ES 2 302 081 T3

|    |                 |       |                |     |     |
|----|-----------------|-------|----------------|-----|-----|
|    | Fluorad FC 4430 | 1,2%  |                |     |     |
|    |                 |       |                |     |     |
| 5  | Ejemplo 41      |       |                |     |     |
|    | EA 189          | 47,0% | 30 min a 120°C | 45  | 30  |
|    | Epon Resin 2002 | 50,0% | 20 min a 140°C | 200 | 80  |
| 10 | BTMAB           | 2,0%  | 20 min a 160°C | 200 | 100 |
|    | Fluorad FC 4430 | 1,0%  |                |     | 30  |
|    |                 |       |                |     |     |
|    | Ejemplo 42      |       |                |     |     |
| 15 | EA 190          | 48,4% | 30 min a 120°C | 55  | 30  |
|    | Epon Resin 2002 | 48,6% | 20 min a 140°C | 150 | 80  |
|    | BTMAB           | 2,0%  | 20 min a 160°C | 200 | 80  |
| 20 | Fluorad FC 4430 | 1,0%  |                |     | 80  |
|    |                 |       |                |     |     |
|    | Ejemplo 43      |       |                |     |     |
| 25 | EA 191          | 51,1% | 30 min a 120°C | 30  | 20  |
|    | Epon Resin 2002 | 46,0% | 20 min a 140°C | 175 | 50  |
|    | BTMAB           | 2,0%  | 20 min a 160°C | 200 | 80  |
| 30 | Fluorad FC 4430 | 1,0%  |                |     | 30  |

### Ejemplos comparativos 2-6

Se llevaron a cabo ejemplos comparativos adicionales usando formulaciones de revestimiento propuestas en la bibliografía. Las formulaciones y los resultados de los ensayos hechos sobre los revestimientos hechos a partir de tales formulaciones se dan en la tabla 4. Se observó que las formulaciones descritas en los ejemplos 15-43 mostraban consistentemente mejor comportamiento en el ensayo de doble frotamiento con MEK.

TABLA 4

|    |                       |       |                |     |     |
|----|-----------------------|-------|----------------|-----|-----|
| 45 | Ejemplo comparativo 2 |       |                |     |     |
|    | DDDA                  | 17,8% | 20 min a 150°C | 25  | 160 |
|    | Fine Clad A-229-30-A  | 80,4% |                | 160 | 160 |
| 50 | Modaflow              | 1,0%  |                |     |     |
|    | Benzoína              | 0,8%  |                |     |     |
|    |                       |       |                |     |     |
|    | Ejemplo comparativo 3 |       |                |     |     |
| 55 | DEH 80                | 25,7% | 30 min a 120°C | 22  | 130 |
|    | Epon Resin 2002       | 72,6% | 20 min a 160°C | 25  | 160 |
|    | Modaflow              | 1,0%  |                |     | 160 |
| 60 | Benzoína              | 0,8%  |                |     |     |
|    |                       |       |                |     |     |

## ES 2 302 081 T3

|    |                       |       |                |    |     |
|----|-----------------------|-------|----------------|----|-----|
|    | Ejemplo comparativo 4 |       |                |    |     |
|    | Albester 5180         | 93,7% | 30 min a 120°C | 5  | 160 |
| 5  | TGIC                  | 4,6%  |                |    |     |
|    | Modaflow              | 1,0%  |                |    |     |
|    | Benzoína              | 0,8%  |                |    |     |
| 10 |                       |       |                |    |     |
|    | Ejemplo comparativo 5 |       |                |    |     |
|    | Crylcoat 632          | 93,6% | 10 min a 200°C | 5  | 160 |
|    | TGIC                  | 4,7%  |                |    |     |
| 15 | Modaflow              | 1,0%  |                |    |     |
|    | Benzoína              | 0,8%  |                |    |     |
|    |                       |       |                |    |     |
| 20 | Ejemplo comparativo 6 |       |                |    |     |
|    | Rucote 104            | 63,0% | 20 min a 185°C | 50 | 160 |
|    | Crelan NI2            | 35,3% | 12 min a 200°C | 90 | 160 |
|    | Modaflow              | 1,0%  |                |    |     |
| 25 | Benzoína              | 0,8%  |                |    |     |

### Ejemplos 44-47

En los ejemplos 44-47 se prepararon formulaciones de revestimiento en polvo seco usando el poliarilato oligomérico (EA 170) sintetizado en el ejemplo 3. Las formulaciones de revestimiento en polvo seco se prepararon como sigue.

El oligómero de poliarilato cristalino se convirtió en una forma amorfa. Debería notarse que el procedimiento descrito en esta invención para la preparación del poliarilato oligomérico puede impartir cristalinidad al poliarilato oligomérico producto. El comportamiento óptimo de las formulaciones de revestimiento en polvo seco de la presente invención se alcanza cuando el poliarilato está en una forma amorfa.

Con el fin de eliminar la cristalinidad, el poliarilato oligomérico se extruyó en estado fundido en una extrusora Prism de 16 mm. Fundir el poliarilato oligomérico usando esta técnica eliminó con éxito la cristalinidad del material, como se determina por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido). Las condiciones de procesamiento para la extrusión se listan en la tabla 5.

TABLA 5

|    |                            |                            |
|----|----------------------------|----------------------------|
|    | Parámetro de procesamiento | Condición de procesamiento |
|    | Temperatura de extrusión   | 230°C                      |
| 50 | RPM                        | 50                         |
|    | Par de torsión             | >25%                       |
| 55 | Medio de recogida          | Nitrógeno líquido          |

Se prepararon cuatro formulaciones diferentes (véanse los ejemplos 44-47, tabla 7) usando la forma amorfa del oligómero de poliarilato EA 170 que había sido pre-extruido para eliminar la cristalinidad. Las cuatro formulaciones de revestimiento en polvo de capa transparente que contenían poliarilato oligomérico se prepararon a una escala de 400 gramos mezclando en seco el poliarilato amorfo y otros componentes en un mezclador en seco Henschel usando la configuración de cuchilla de cizallamiento del medio estandarizada. Esta mezcla en seco se llevó a cabo a 2500 rpm durante 3 min. El polvo seco producido se mezcló después en estado fundido en una extrusora Prism de 16 mm. Las condiciones de extrusión se dan en la tabla 6. Los polvos secos se alimentaron después a la extrusora usando un alimentador vibratorio RETSCH y el producto extrudido se cogió a través de un rodillo estirador y se recogió en un matraz Dewar que contenía nitrógeno líquido.

## ES 2 302 081 T3

TABLA 6

| Formulación | Boquilla | Zona 4 | Zona 3 | Zona 2 | Zona 1 | RPM | Par de torsión (N.m) |
|-------------|----------|--------|--------|--------|--------|-----|----------------------|
| Ejemplo 44  | 90       | 95     | 110    | 105    | 90     | 225 | 14                   |
| Ejemplo 45  | 90       | 90     | 95     | 95     | 90     | 225 | 17                   |
| Ejemplo 46  | 85       | 90     | 95     | 95     | 90     | 225 | 18                   |
| Ejemplo 47  | 85       | 90     | 95     | 90     | 90     | 225 | 16                   |

El producto extrudido se molió y tamizó después para producir la formulación de revestimiento en polvo de capa transparente que contiene poliarilato deseada. La molienda se llevó a cabo convirtiendo primero el producto extrudido en un polvo grueso usando el mezclador en seco Henschel con la configuración de cuchilla de cizallamiento normal a 2500 rpm durante 30 s. A continuación, se pasó el polvo grueso a través de un molino de martillos Retsch ZM-100 usando un tamiz de anillo de 200 micrómetros. Este molino de martillos usa un ciclón para separar los “finos” creados durante el proceso de molienda. Finalmente, se pasaron los polvos a través de un tamiz de 140 micrómetros montado en un tamiz vibratorio VORT-SIV. Esta etapa final separó por tamizado las partículas grandes. Este polvo se pulverizó electrostáticamente después sobre paneles de acero y aluminio y se curó para dar los revestimientos de ensayo.

TABLA 7

|                 | % en peso | Condiciones de curado | DF MEK | ID | II |
|-----------------|-----------|-----------------------|--------|----|----|
| Ejemplo 44      |           |                       |        |    |    |
| EA 170          | 77,9%     | 30 min a 120°C        | 200    | 30 | 0  |
| TGIC            | 18,4%     | 20 min a 140°C        | 200    | 20 | 0  |
| Epon Resin 2002 | 0,0%      | 20 min a 160°C        | 200    | 20 | 0  |
| BTMAB           | 1,9%      |                       |        |    |    |
| Modaflow        | 1,0%      |                       |        |    |    |
| Benzoína        | 0,7%      |                       |        |    |    |
| Ejemplo 45      |           |                       |        |    |    |
| EA 170          | 45,0%     | 30 min a 120°C        | 5      | 10 | 0  |
| TGIC            | 5,3%      | 20 min a 140°C        | 200    | 20 | 0  |
| Epon Resin 2002 | 46,0%     | 20 min a 160°C        | 200    | 20 | 0  |
| BTMAB           | 1,9%      |                       |        |    |    |
| Modaflow        | 1,0%      |                       |        |    |    |
| Benzoína        | 0,8%      |                       |        |    |    |
| Ejemplo 46      |           |                       |        |    |    |
| EA 170          | 37,1%     | 30 min a 120°C        | 16     | 10 |    |
| TGIC            | 2,2%      | 20 min a 140°C        | 175    | 20 |    |
| Epon Resin 2002 | 57,0%     | 20 min a 160°C        | 200    | 20 |    |
| BTMAB           | 1,9%      |                       |        |    |    |
| Modaflow        | 1,0%      |                       |        |    |    |
| Benzoína        | 0,7%      |                       |        |    |    |

## ES 2 302 081 T3

|                        |       |                |     |     |     |
|------------------------|-------|----------------|-----|-----|-----|
| Ejemplo 47             |       |                |     |     |     |
| EA 170                 | 31,6% | 30 min a 120°C | 10  | 10  |     |
| TGIC                   | 0,0%  | 20 min a 140°C | 100 | 30  |     |
| Epon Resin 2002        | 64,7% | 20 min a 160°C | 200 | 30  |     |
| BTMAB                  | 1,9%  |                |     |     |     |
| Modaflow               | 1,0%  |                |     |     |     |
| Benzoína               | 0,7%  |                |     |     |     |
| Ejemplo comparativo 7  |       |                |     |     |     |
| DDDA                   | 17,8% | 20 min a 150°C | 15  | 5   | 0   |
| Fine-Clad A-229-30-A   | 80,4% |                |     |     |     |
| Modaflow               | 1,0%  |                |     |     |     |
| Benzoína               | 0,8%  |                |     |     |     |
| Ejemplo comparativo 8  |       |                |     |     |     |
| DEH 80                 | 25,7% | 30 min a 120°C | 20  | 160 | 160 |
| Epon Resin 2002        | 72,6% |                |     |     |     |
| Modaflow               | 1,0%  |                |     |     |     |
| Benzoína               | 0,8%  |                |     |     |     |
| Ejemplo comparativo 9  |       |                |     |     |     |
| Albester 5180          | 93,7% | 30 min a 120°C | 22  | 20  | 0   |
| TGIC                   | 4,6%  |                |     |     |     |
| Modaflow               | 1,0%  |                |     |     |     |
| Benzoína               | 0,8%  |                |     |     |     |
| Ejemplo comparativo 10 |       |                |     |     |     |
| Crylcoat 632           | 93,6% | 10 min a 200°C | 9   | 10  | 0   |
| TGIC                   | 4,7%  |                |     |     |     |
| Modaflow               | 1,0%  |                |     |     |     |
| Benzoína               | 0,8%  |                |     |     |     |
| Ejemplo comparativo 11 |       |                |     |     |     |
| Rucote 104             | 63,0% | 20 min a 185°C | 50  | 100 | 80  |
| Crelan NI2             | 35,3% | 12 min a 200°C | 75  | 150 | 40  |
| Modaflow               | 1,0%  |                |     |     |     |
| Benzoína               | 0,8%  |                |     |     |     |

Los ejemplos comparativos 7-11 se llevaron a cabo usando las mismas formulaciones usadas en los ejemplos comparativos 2-6, pero en forma de polvo seco. La resistencia química de los ejemplos 44-47 se comparó con los ejemplos comparativos 7-11 comparando los valores del ensayo de doble frotamiento con MEK. Los revestimientos en polvo seco de los ejemplos 44-47 mostraron comportamiento mejorado con relación a los ejemplos comparativos 7-11.

## Ejemplos 48-60

*Estudios adicionales de polimerización en solución*

5 Se llevaron a cabo los ejemplos 48-60 para explorar el efecto de la variación en el contenido de agua sobre la reacción de compuestos aromáticos disustituídos con hidroxilo con cloruros de diácido usando el método de la presente invención. Se usó el siguiente procedimiento general.

10 Se sacudió cloruro de metileno, o una mezcla de cloruro de metileno y trietilamina (TEA), con una cantidad de agua desionizada en exceso de la necesaria para saturar completamente el cloruro de metileno con agua. Después se sacudir, se dejó reposar por la noche la mezcla que comprendía una capa de agua y una capa de cloruro de metileno saturado con agua. La capa de cloruro de metileno se separó después y se usó como disolvente de reacción en el ejemplo que emplea cloruro de metileno saturado con agua. En algunos ejemplos se añadió una cantidad deseada de agua directamente a una mezcla de cloruro de metileno y trietilamina en las cantidades indicadas en la tabla 8.

15 Se cargó un reactor de un litro, equipado con un condensador, un embudo de adición y un agitador, con 200 ml de cloruro de metileno seco, 85,2 ml (0,61 moles) de TEA y 26,89 g (0,24 moles) de resorcinol. Después de varios minutos de agitación, el resorcinol se había disuelto completamente. Una solución en cloruro de metileno de cloruro de diácido (CDA) (108,6 g, una mezcla 1:1 de cloruro de iso- y tereftaloilo) que tenía un volumen total de alrededor de 100 ml, que contenía alrededor de 0,20 moles de cloruro de diácido, se añadió por medio del embudo de adición durante un periodo de alrededor de 10 minutos mientras se agitaba vigorosamente la mezcla. A continuación de la adición del cloruro de diácido, la mezcla de reacción se agitó durante 15 minutos y después se añadió solución de HCl 2N (110 ml) y se agitó la mezcla durante 10 minutos. Después, se tomó muestra de la capa orgánica para averiguar el peso molecular del poliarilato producto. Los datos físicos de los poliarilatos producidos usando este método general se dan en la tabla 8. En las tablas 8 y 9 el término "RS" se refiere a resorcinol. La expresión cloruro de metileno "seco" indica disolvente de calidad reactivo de un recipiente recién abierto.

TABLA 8

*Formación de poliarilato en cloruro de metileno seco*

| Ejemplo | Moles de CDA | Moles de RS | Moles de TEA | RS/CDA (moles) | TEA/RS (moles) | Mw    | Mn   | Condiciones                          |
|---------|--------------|-------------|--------------|----------------|----------------|-------|------|--------------------------------------|
| 48      | 0,20         | 0,220       | 0,500        | 1,100          | 2,27           | 15122 | 6262 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> seco |
| 49      | 0,20         | 0,229       | 0,571        | 1,143          | 2,50           | 17837 | 6407 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> seco |
| 50      | 0,20         | 0,229       | 0,571        | 1,143          | 2,50           | 16194 | 6319 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> seco |
| 51      | 0,20         | 0,244       | 0,501        | 1,222          | 2,05           | 10297 | 4372 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> seco |
| 52      | 0,20         | 0,244       | 0,501        | 1,222          | 2,05           | 9511  | 4067 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> seco |
| 53      | 0,20         | 0,244       | 0,612        | 1,222          | 2,50           | 7472  | 3338 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> seco |
| 54      | 0,20         | 0,271       | 0,677        | 1,353          | 2,50           | 6225  | 2758 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> seco |
| 55      | 0,20         | 0,271       | 0,677        | 1,353          | 2,50           | 7876  | 3219 | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> seco |

50 Los ejemplos 56-60 se llevaron a cabo como se describe en los ejemplos 48-55 con la excepción de que cada una de las reacciones (aparte del ejemplo 56) se llevó a cabo en un sistema que comprendía cantidades variables de agua. En cada uno de los ejemplos 56-60 la cantidad de resorcinol (RS) usada fue de 0,244 moles y la cantidad de trietilamina (TEA) usada fue de 0,612 moles. Los datos sobre las condiciones de reacción y el poliarilato producto se presentan en la tabla 9.

TABLA 9

*Formación de poliarilato en cloruro de metileno tratado con agua*

| Ejemplo | Moles de CDA | RS/CDA (moles) | Mw   | Mn    | Condiciones                                                        | % en moles de OH por NMR |
|---------|--------------|----------------|------|-------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 56      | 0,20         | 1,222          | 3311 | 7880  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> seco                               | 94,7                     |
| 57      | 0,20         | 1,222          | 3452 | 8257  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> saturado con H <sub>2</sub> O      | 95,2                     |
| 58      | 0,20         | 1,222          | 3957 | 8648  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /TEA saturado con H <sub>2</sub> O | 91,5                     |
| 59      | 0,20         | 1,222          | 5193 | 13859 | 5% en peso de H <sub>2</sub> O añadido                             | 89,3                     |
| 60      | 0,21         | 1,184          | 7507 | 20150 | 16,6% en peso de H <sub>2</sub> O añadido                          | -                        |

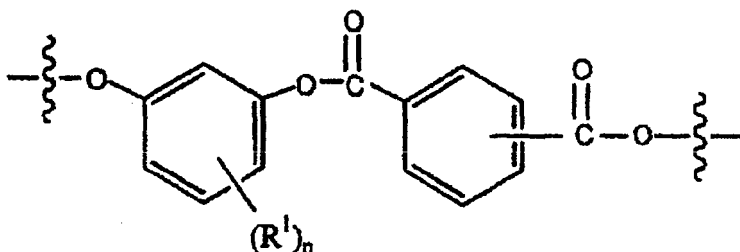
Los datos indican que mientras que el mejor control molecular se consigue en sistemas “secos” (compárese el ejemplo 56 con los ejemplos 57-60), la presencia de agua no empieza a tener un efecto espectacular sobre el resultado de la reacción medido por  $M_n$  y  $M_w$  hasta que está presente una cantidad significativa de agua. Por lo tanto, el cloruro de metileno usado en la preparación de los poliarilatos según el método de la presente invención sin recurrir a que se tomen precauciones extraordinarias para secar el cloruro de metileno antes de su uso. La capacidad para emplear cloruro de metileno que está saturado con agua es especialmente ventajosa para fabricar escenarios en los que las corrientes de disolvente se purifican por contacto con agua y se reciclan y reutilizan después.

La invención ha sido descrita en detalle con referencia particular a sus realizaciones preferidas, pero se entenderá por los expertos en la técnica que se pueden efectuar variaciones y modificaciones dentro del espíritu y el alcance de la invención.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento en polvo que comprende componentes A, B y opcionalmente C,

(i) comprendiendo el componente A al menos un poliarilato que comprende unidades estructurales que tienen la fórmula I



Fórmula (I)

en la que  $R^1$  es, independientemente en cada caso, un radical alquilo de  $C_1$ - $C_{12}$  y  $n$  es 0-3, comprendiendo además dicho poliarilato grupos hidroxifenólicos;

(ii) comprendiendo el componente B al menos una resina de tipo melamina, resina de urea-formaldehído, o una combinación de las mismas, que comprende uno o más grupos funcionales, siendo dichos grupos funcionales químicamente reactivos con los grupos hidroxifenólicos del poliarilato del componente A; y opcionalmente

(iii) componente C uno o más catalizadores que fomentan la reacción química entre el poliarilato del componente A y la "especie orgánica" del componente B.

2. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que los grupos funcionales del componente B se seleccionan del grupo que consiste en isocianatos, anhídridos, compuestos epoxídicos, cloruros de ácido, ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos activados, cloruros de sulfonilo, amidales y aminaes.

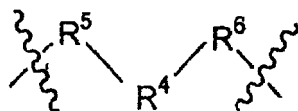
3. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, que comprende además una co-resina.

4. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que la concentración de componente A está a alrededor de 1 hasta alrededor de 99 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento.

5. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que la concentración de componente B está a alrededor de 99 hasta alrededor de 1 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento.

6. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que la concentración de componente C está a alrededor de 0,00001 hasta alrededor de 10 por ciento en peso del peso total de la composición de revestimiento.

7. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que el componente A comprende además unidades estructurales que tienen la fórmula VIII:



Fórmula (VIII)

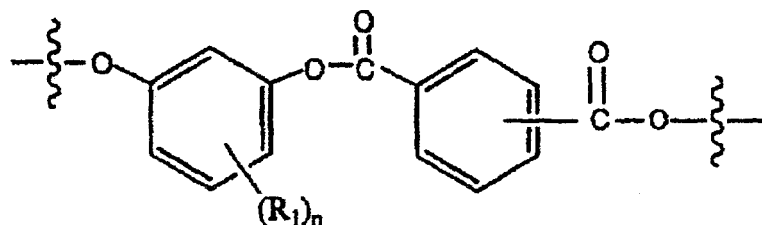
en la que  $R^4$  es un radical alifático de  $C_2$ - $C_{100}$  o un radical cicloalifático de  $C_4$ - $C_{20}$ , y  $R^5$  y  $R^6$ , cada uno independientemente, representa un enlace



8. Un método para hacer un poliarilato que comprende unidades estructurales derivadas de al menos un hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí y al menos un dicloruro de ácido dicarboxílico aromático, comprendiendo además dicho poliarilato grupos hidroxí fenólicos, comprendiendo dicho método las etapas de:

- (a) combinar al menos un resto de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí y al menos una base orgánica en un disolvente orgánico inerte para formar una mezcla, siendo dicho resto de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí sustancialmente soluble en dicha mezcla, siendo usado dicho hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí en una cantidad que corresponde a una cantidad molar de restos de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí;
- (b) añadir a la mezcla formada en la etapa (a) al menos un dicloruro de ácido dicarboxílico en una cantidad molar tal que la cantidad molar de dicloruro de ácido dicarboxílico en la mezcla sea estequiométricamente deficiente con relación a la cantidad molar total de restos de hidrocarburo aromático disustituido con hidroxí, para formar una mezcla de reacción; y
- (c) agitar la mezcla de reacción formada en la etapa (b) hasta que haya reaccionado esencialmente todo el dicloruro de ácido dicarboxílico.

9. El método según la reivindicación 8 de hacer un poliarilato oligomérico que comprende unidades estructurales que tienen la fórmula I



Fórmula (I)

en la que  $R_1$  es, independientemente en cada caso, un radical alquilo de  $C_1$ - $C_{12}$  y  $n$  es 0-3, comprendiendo además dicho poliarilato grupos hidroxí fenólicos, comprendiendo dicho método las etapas de:

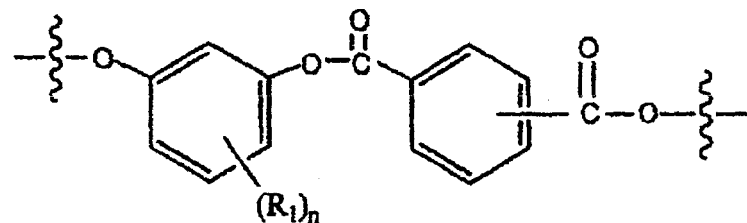
- (a) combinar al menos un resto de resorcinol y al menos una base orgánica en un disolvente orgánico inerte para formar una mezcla, siendo dicho resto de resorcinol sustancialmente soluble en dicha mezcla, siendo usado dicho resorcinol en una cantidad que corresponde a una cantidad molar de restos de resorcinol;
- (b) añadir a la mezcla formada en la etapa (a) al menos un dicloruro de ácido dicarboxílico en una cantidad molar tal que la cantidad molar de dicloruro de ácido dicarboxílico en la mezcla sea estequiométricamente deficiente con relación a la cantidad molar total de restos de resorcinol, para formar una mezcla de reacción; y
- (c) agitar la mezcla de reacción formada en la etapa (b) hasta que haya reaccionado esencialmente todo el dicloruro de ácido dicarboxílico.

10. Un artículo revestido que comprende:

una capa de sustrato que comprende al menos un polímero termoplástico, polímero termoestable, un material celulósico, vidrio o metal y

al menos una capa de revestimiento curado sobre él, comprendiendo dicho revestimiento los productos de reacción de curado de los componentes A, B y C:

- (i) comprendiendo el componente A al menos un poliarilato oligomérico, comprendiendo dicho poliarilato unidades estructurales que tienen la fórmula I



Fórmula (I)

en la que  $R_1$  es, independientemente en cada caso, un radical alquilo de  $C_1$ - $C_{12}$  y  $n$  es 0-3, comprendiendo además dicho poliarilato oligomérico grupos terminales hidroxí;

## ES 2 302 081 T3

(ii) comprendiendo el componente B al menos una resina de tipo melamina, resina de urea-formaldehído, o una combinación de las mismas, que comprende uno o más grupos funcionales, siendo dichos grupos funcionales químicamente reactivos con los grupos terminales hidroxilo del poliarilato oligomérico del componente A; y

(iii) al menos un catalizador que fomenta la reacción entre el poliarilato oligomérico del componente A y la “especie orgánica” del componente B.