



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 285 126**

(51) Int. Cl.:
C09D 201/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03731602 .3**

(86) Fecha de presentación : **06.06.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1525279**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2005**

(54) Título: **Resina de poliéster carbamato funcional, procedimiento para su preparación y composición de revestimiento que utiliza dicha resina.**

(30) Prioridad: **26.07.2002 US 206418**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

(73) Titular/es: **BASF CORPORATION**
26701 Telegraph Road
Southfield, Michigan 48034-2442, US

(72) Inventor/es: **Ramesh, Swaminathan y**
Green, Marvin

(74) Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 285 126 T3

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

DESCRIPCIÓN

Resina de poliéster carbamato funcional, procedimiento para su preparación y composición de revestimiento que utiliza dicha resina.

Campo de la invención

En general, la presente invención se refiere a una resina de poliéster para ser utilizada en una composición de revestimiento. Más específicamente, la presente invención se refiere a una resina de poliéster con funcionalidad carbamato. La presente invención también se refiere a los procedimientos para preparar la resina de poliéster y a una composición de revestimiento en la que se utiliza dicha resina.

Antecedentes de la invención

En la técnica se conocen resinas de poliéster y su utilización. Las resinas de poliéster se incorporan en las composiciones de revestimiento bien como resina principal o como resina adicional, para que participen en una reacción de reticulación con un agente reticulante con el fin de formar una película de composición de revestimiento sobre un sustrato después de su aplicación y endurecimiento.

En la técnica se sabe que determinadas resinas de poliéster convencionales no son adecuadas. Más específicamente, se sabe que la inclusión de determinadas resinas de poliéster convencionales en composiciones de revestimiento, especialmente en composiciones de revestimiento de capa transparente, sacrifica la integridad global de la película endurecida. Una propiedad física crítica representante de la integridad global de la película endurecida es la flexibilidad evaluada mediante Cold Gravelometer, esto es, prueba de desconchadura. La flexibilidad de la película endurecida es particularmente importante a medida que el sustrato se desgasta y cuando el sustrato está expuesto reiteradamente a condiciones medioambientales rigurosas, por ejemplo exposición a piedras, rocas, etc. También se sabe que las películas endurecidas de las composiciones de revestimiento de capa transparente que incorporan determinadas resinas de poliéster convencionales no mantienen un aspecto aceptable a lo largo del tiempo debido a que no mantienen adecuadamente su brillo.

En resumen, las resinas de poliéster del estado actual de la técnica se caracterizan por una o más deficiencias, incluyendo las arriba descritas. Debido a dichas deficiencias, es deseable proporcionar una nueva resina de poliéster con una mejor flexibilidad y que mantenga el aspecto de una película endurecida de una composición de revestimiento que incorpora una resina de poliéster. Con una mejor flexibilidad, la película endurecida producida mediante la composición de revestimiento que incorpora la resina de poliéster de la presente invención es más elástica y resistente a las desconchaduras.

Sumario de la invención

Se describe una resina de poliéster. La resina de poliéster de la presente invención se utiliza en una composición de revestimiento, tal como una composición de revestimiento de capa transparente, para mejorar la flexibilidad y mantener el aspecto de película endurecida de la composición de revestimiento. La resina de poliéster es el producto de reacción de un primer compuesto que comprende múltiples grupos hidroxilo, un compuesto lactona, un anhídrido de ácido carboxílico, un compuesto epoxi que comprende como mínimo un grupo epoxi y un compuesto carbamato.

También se da a conocer un procedimiento para preparar la resina de poliéster. De acuerdo con este procedimiento, en primer lugar se prepara el primer compuesto y como mínimo uno de los grupos hidroxilo de los primeros múltiples grupos hidroxilo se somete a reacción con el compuesto lactona para formar un primer compuesto intermedio que termina con un segundo conjunto de grupos hidroxilo. Una vez formado el primer compuesto intermedio, como mínimo uno de los grupos hidroxilo del segundo conjunto de grupos hidroxilo se somete a reacción con un anhídrido de ácido carboxílico para formar un segundo compuesto intermedio que termina en como mínimo un grupo carboxilo. A continuación, el o los grupos carboxílicos del segundo compuesto intermedio se someten a reacción con el compuesto epoxi, que comprende como mínimo un grupo epoxi, para formar un tercer compuesto intermedio. El tercer compuesto intermedio termina con un tercer conjunto de grupos hidroxilo. Como mínimo uno de los grupos hidroxilo del tercer conjunto de grupos hidroxilo se somete después a reacción con el compuesto carbamato, que comprende como mínimo un grupo carbamato, para preparar la resina de poliéster de la presente invención. En un método alternativo para preparar la resina de poliéster, el anhídrido de ácido carboxílico y el compuesto de epoxi se someten a reacción con el primer compuesto para formar el primer y el segundo compuestos intermedios. Después se someten a reacción el compuesto lactona y el compuesto carbamato.

La resina de poliéster de la presente invención tiene mejor flexibilidad que las resinas de poliéster convencionales. Las películas endurecidas de las composiciones de revestimiento que incorporan esta resina de poliéster tienen mayor resistencia a las desconchaduras y un aspecto aceptable, como un carácter distintivo y un brillo aceptables.

Descripción detallada de la invención

La resina de poliéster de la presente invención, a la que también se hace referencia como el poliéster, es un poliéster carbamato funcional que se utiliza como resina en una composición de revestimiento para mejorar la flexibilidad de la

película endurecida de la composición de revestimiento. Más específicamente, el poliéster está incluido en la composición de revestimiento bien como resina principal, es decir como resina exclusiva, bien como resina adicional, para que participe en una reacción de reticulación con un agente reticulante, que también está presente en la composición de revestimiento, con el fin de formar la película endurecida de la composición de revestimiento sobre un sustrato después de su aplicación y endurecimiento. La resina de poliéster incluye una estructura orgánica carbamato funcional que permite que el poliéster reaccione químicamente, es decir se reticule, con el agente reticulante de la composición de revestimiento. De forma especialmente preferente, la resina de poliéster carbamato funcional se utiliza como resina en una composición de revestimiento de capa transparente basada en disolventes.

En general, el poliéster es el producto de reacción de un primer compuesto que comprende un primer conjunto de grupos hidroxilo, un compuesto lactona, un anhídrido de ácido carboxílico, un compuesto epoxi que comprende como mínimo un grupo epoxi y un compuesto carbamato. El compuesto carbamato incluye como mínimo un grupo carbamato.

En una realización particular, el poliéster carbamato funcional es, más específicamente, el producto de reacción de un poliol en estrella que comprende un primer conjunto de grupos hidroxilo, el compuesto lactona, el anhídrido de ácido carboxílico, el compuesto epoxi y el compuesto carbamato. El compuesto lactona reacciona con el primer conjunto de grupos hidroxilo para formar un primer compuesto intermedio que termina con un segundo conjunto de grupos hidroxilo. El anhídrido de ácido carboxílico reacciona con el segundo conjunto de grupos hidroxilo para formar un segundo compuesto intermedio que termina con como mínimo un grupo carboxilo. El compuesto epoxi reacciona con el o los grupos carboxilo para formar un tercer compuesto intermedio que termina con un tercer conjunto de grupos hidroxilo. El compuesto carbamato reacciona con el tercer conjunto de grupos hidroxilo para formar la resina de poliéster carbamato funcional.

En un procedimiento de preparación del poliéster preferente, en primer lugar se prepara el primer compuesto y como mínimo uno de los grupos hidroxilo del primer conjunto de grupos hidroxilo se somete a reacción con el compuesto lactona, para formar el primer compuesto intermedio que termina con un segundo conjunto de grupos hidroxilo. A continuación, como mínimo uno de los grupos hidroxilo del segundo conjunto de grupos hidroxilo se somete a reacción con el anhídrido de ácido carboxílico, para formar el segundo compuesto intermedio que termina con el o los grupos carboxilo. El o los grupos carboxilo del segundo compuesto intermedio se somete después a reacción con el compuesto epoxi, específicamente con el grupo o los grupos epoxi del compuesto epoxi, para formar el tercer compuesto intermedio, que termina con el tercer conjunto de grupos hidroxilo. A continuación, como mínimo uno de los grupos hidroxilo del tercer conjunto de grupos hidroxilo se somete a reacción con el compuesto carbamato para preparar la resina de poliéster.

En un método alternativo para preparar la resina de poliéster de la presente invención, como mínimo uno de los grupos hidroxilo del primer conjunto de grupos hidroxilo se somete a reacción con el anhídrido de ácido carboxílico, para formar el primer compuesto intermedio que termina con el o los grupos carboxilo. En este método alternativo, el o los grupos carboxilo del primer compuesto intermedio se someten después a reacción con el compuesto epoxi, para formar el segundo compuesto intermedio que termina con el segundo conjunto de grupos hidroxilo. A continuación, como mínimo uno de los grupos hidroxilo del segundo conjunto de grupos hidroxilo se somete a reacción con el compuesto lactona, para formar el tercer compuesto intermedio que termina con el tercer conjunto de grupos hidroxilo. Como mínimo uno de los grupos hidroxilo del tercer conjunto de grupos hidroxilo se somete después a reacción con el compuesto carbamato, para preparar una forma alternativa de la resina de poliéster. En cualquiera de los dos métodos, los pasos se llevan a cabo preferentemente a temperaturas entre 50°C y 200°C, en especial entre 110°C y 160°C. La presente invención se describe posteriormente principalmente en el contexto del método preferente.

Para preparar el poliéster de la presente invención, el primer compuesto se selecciona de modo que aumente al máximo la cantidad de grupos hidroxilo presente en el primer compuesto, es decir la funcionalidad hidroxilo presente en el primer compuesto, y al mismo tiempo se establezca una base para la estructura orgánica del poliéster. Los grupos hidroxilo del primer compuesto pueden ser grupos hidroxilo primarios, secundarios y/o terciarios. Aunque no es necesario, es preferible que el conjunto de grupos hidroxilo del primer compuesto consista en como mínimo tres grupos hidroxilo. Preferentemente, el primer compuesto está presente en el poliéster en una cantidad de entre 1 y 10, en especial de entre 2 y 8 partes en peso por cada 100 partes en peso del poliéster.

En una realización de la presente invención, el primer compuesto es al menos uno de diol, triol, tetrol o alcohol de azúcar. Por consiguiente, en esta realización está implícito que el primer compuesto también puede consistir en cualquier mezcla de dioles, trioles, tetroles o alcoholes de azúcar. Además, en esta realización, el primer compuesto puede ser adecuadamente un diol, triol o tetrol alifático, cicloalifático o aromático.

Como dioles adecuados como primer compuesto se incluyen dioles de cadena lineal con 2-18 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, sin limitación, 1,3-propanodiol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Otros dioles adecuados incluyen, sin limitación, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, tripilenglicol y polipropilenglicol.

Los dioles también pueden consistir en dioles ramificados, por ejemplo dimetilopropano, neopentilglicol, 2-propil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, trimetil-hexano-1,6-diol y 2-metil-1,3-propanodiol.

ES 2 285 126 T3

También se pueden utilizar dioles cicloalifáticos tales como ciclohexanodimetanol y formas cíclicas de pentaeritritol, por ejemplo 1,3-dioxano-5,5-dimetanol.

Además se pueden emplear dioles aromáticos, por ejemplo 1,4-xililenglicol y 1-fenil-1,2-etanodiol, y también productos de reacción de compuestos fenólicos polifuncionales y óxidos de alquileo o derivados de los mismos. También se pueden utilizar bisfenol A, hidroquinona y resorcinol.

También son dioles adecuados los dioles de tipo éster, por ejemplo neopentilhidroxipivalato.

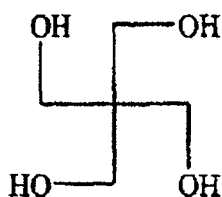
Como sustituto de un 1,2-diol se puede utilizar un 1,2-epóxido correspondiente o un óxido de α -olefina. Como ejemplos de estos compuestos se pueden mencionar: óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de estireno.

Los trioles adecuados pueden contener tres grupos hidroxilo primarios. Como ejemplos de trioles de este tipo se pueden mencionar: trimetilolpropano, trimetiloletano, trimetilolbutano y 3,5,5-trimetil-2,2-dihidroximetil-1-hexanol. Otros trioles adecuados son aquellos que tienen dos tipos de grupos hidroxilo, grupos hidroxilo primarios y secundarios, por ejemplo glicerol y 1,2,6-hexanotriol. También se pueden utilizar trioles cicloalifáticos y aromáticos y/o sus aductos correspondientes con óxidos de alquileo o derivados de los mismos.

Como tetroles adecuados a utilizar como primer compuesto se incluyen, sin limitación, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, diglicerol y ditrimetiloletano. Además se pueden utilizar tetroles cicloalifáticos y aromáticos y también sus aductos correspondientes con óxidos de alquileo o derivados de los mismos.

En otras realizaciones, el primer compuesto es como mínimo uno de los siguientes: eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, glicerol, ditrimetiloletano, ditrimetilolpropano, diglicerol, dulcitol, treitol, sorbitol y manitol.

En la realización especialmente preferente de la presente invención, el primer compuesto consiste en pentaeritritol. A continuación se muestra una representación química del pentaeritritol con fines descriptivos.



En vista de las características arriba descritas para el primer compuesto, otros compuestos equivalentes incluyen, sin limitación, etilenglicol y propilenglicol, que proporcionan cada uno dos grupos hidroxilo, y glicerol, que proporciona tres grupos hidroxilo. También son adecuados como primer compuesto otros alcoholes, azúcares y ácidos que proporcionen múltiples grupos hidroxilo. Ejemplos de estos ácidos incluyen, sin limitación, ácido dimetilpropiónico (DMPA), ácido tartárico y ácido cítrico.

Tal como se ha descrito inicialmente más arriba, se puede incluir un poliol en estrella en la reacción para preparar el poliéster carbamato funcional. Es decir, el primer compuesto puede ser un poliol en estrella. Los polioles en estrella se describen normalmente de diferentes maneras. Por ejemplo, un poliol en estrella se puede describir como un poliol monomérico que contiene cuatro o más grupos hidroxilo primarios o secundarios. Alternativamente, un poliol en estrella se puede describir como una macromolécula que tiene un solo punto de ramificación del que parten cadenas lineales o brazos. Un poliol en estrella también se puede describir como una macromolécula que contiene una unidad constitucional de la que parten una o más cadenas o brazos.

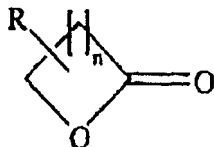
Ejemplos de polioles en estrella incluyen, sin limitación, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, tetraquis(2-hidroxietil)metano, diglicerol, trimetiloletano, xilitol, glucitol, dulcitol y sacarosa. El compuesto hidroxilo inicial del poliéster carbamato funcional de la presente invención también puede estar formado por mezclas de polioles en estrella.

Como alternativa, el primer compuesto se puede basar en un poliol hiperramificado preparado por reacción de un compuesto inicial que tiene dos o más grupos hidroxilo y un segundo compuesto que tiene un grupo carboxilo y dos o más grupos hidroxilo. El primer y el segundo compuestos se pueden someter a reacción para formar el poliol hiperramificado.

Como ya se ha descrito inicialmente más arriba, el poliéster de la presente invención también es el producto de reacción del compuesto lactona. Más específicamente, el compuesto lactona reacciona con como mínimo uno de los grupos hidroxilo del primer conjunto de grupos hidroxilo para formar el primer compuesto intermedio que termina

con un segundo conjunto de grupos hidroxilo. El compuesto lactona está presente en el poliéster en una cantidad de entre 5 y 50, preferentemente de entre 10 y 45 partes en peso por cada 100 partes en peso del poliéster.

En una realización, el compuesto lactona se puede describir como un compuesto de fórmula general



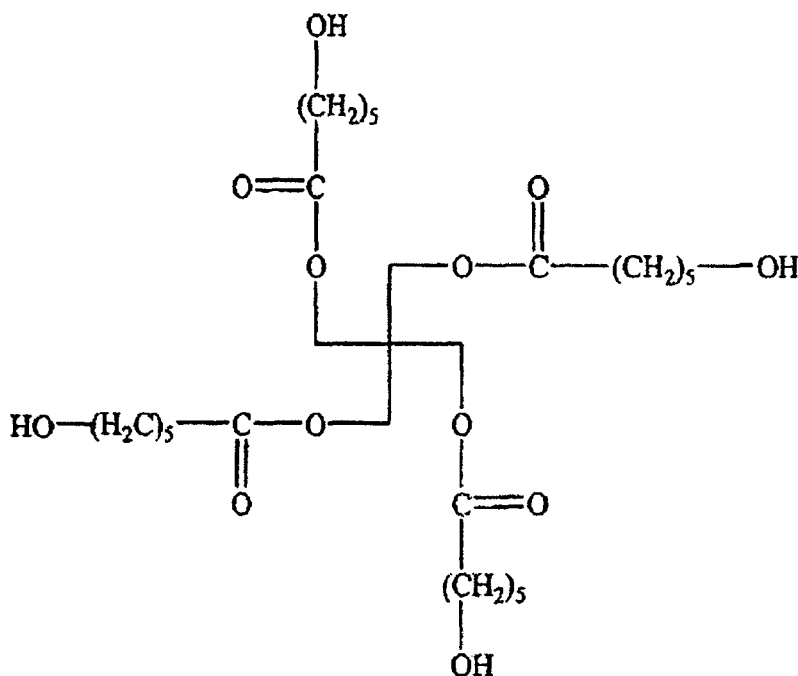
en la que n es un número entero positivo de 1 a 7, y R representa uno o más átomos de hidrógeno o grupos alquilo, sustituidos o no sustituidos, de 1 a 7 átomos de carbono.

En realizaciones alternativas, el compuesto lactona es como mínimo uno de los siguientes: ϵ -caprolactona, γ -caprolactona, β -butirolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona, α -metil- γ -butirolactona, β -metil- γ -butirolactona, γ -valerolactona, δ -valerolactona, lactona γ -nonanoica, lactona γ -octanoica y pentolactona.

En la realización totalmente preferente de la presente invención, el compuesto lactona consiste en ϵ -caprolactona. Más abajo se muestra una representación química de la ϵ -caprolactona con fines descriptivos.

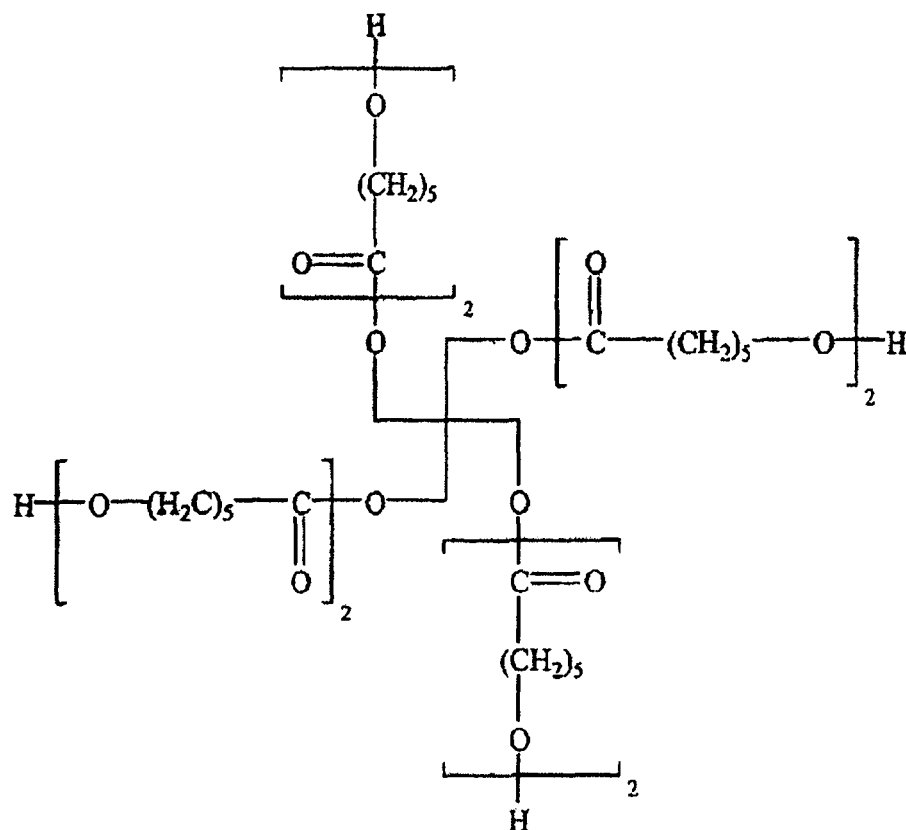
Como mínimo uno de los grupos hidroxilo del primer compuesto (pentaeritritol en la realización totalmente preferente) se somete a reacción con el compuesto lactona (ϵ -caprolactona en la realización totalmente preferente) para formar el primer compuesto intermedio. Tal como se describe más arriba, el primer compuesto intermedio termina con un segundo conjunto de grupos hidroxilo. En esta reacción, la relación molar entre el compuesto lactona y el primer compuesto es de 2:1 a 20:1, preferentemente de 3:1 a 8:1.

Si se utiliza pentaeritritol como primer compuesto, es preferible someter a reacción cuatro moles de ϵ -caprolactona u 8 moles de ϵ -caprolactona con el pentaeritritol. Más abajo se muestra una representación química del primer producto intermedio resultante de la reacción de un mol de pentaeritritol y cuatro moles de ϵ -caprolactona con fines descriptivos.



Evidentemente, los expertos en la materia podrán entender que la representación química arriba mostrada es ideal, ya que supone que cada uno de los cuatro grupos hidroxilo del pentaeritritol reacciona con un mol de ϵ -caprolactona. Aunque no se muestra en una representación química como la arriba expuesta, en realizaciones alternativas uno de los grupos hidroxilo podría reaccionar con más de un mol de ϵ -caprolactona, de tal modo que quede sin reaccionar como mínimo uno de los grupos hidroxilo del pentaeritritol.

Más abajo se muestra la representación química del primer compuesto intermedio resultante de la reacción de un mol de pentaeritritol y ocho moles de ϵ -caprolactona.



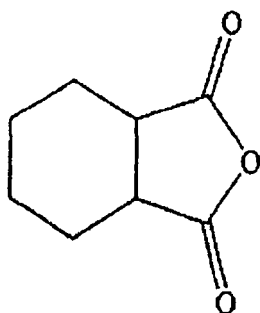
Evidentemente, los expertos en la materia podrán entender que la representación química arriba mostrada es ideal, ya que supone que cada uno de los cuatro grupos hidroxilo del pentaeritritol reacciona con dos moles de ϵ -caprolactona. Aunque no se muestra en una representación química como la arriba expuesta, en realizaciones alternativas uno de los grupos hidroxilo podría reaccionar con más de dos moles de ϵ -caprolactona, de tal modo que quede sin reaccionar como mínimo uno de los grupos hidroxilo del pentaeritritol.

Las dos representaciones químicas del primer compuesto intermedio arriba mostradas son meramente ilustrativas de la presente invención. El primer compuesto intermedio arriba mostrado tiene una estructura orgánica de cuatro ramificaciones derivada originalmente de la estructura orgánica del pentaeritritol. Se ha de entender que si se elige un primer compuesto alternativo, como dipentaeritritol, que proporciona seis grupos hidroxilo, el primer compuesto intermedio tendrá una estructura orgánica de seis ramificaciones derivada de la estructura del dipentaeritritol. Evidentemente, en ese caso se seleccionarían seis o doce moles del compuesto lactona para someterlos a reacción con los seis grupos hidroxilo del dipentaeritritol.

Tal como se describe más arriba, el anhídrido de ácido carboxílico reacciona con como mínimo uno de los grupos hidroxilo del segundo conjunto de grupos hidroxilo para formar el segundo compuesto intermedio que termina con como mínimo un grupo carboxilo. El anhídrido de ácido carboxílico que se polimeriza con el primer compuesto intermedio para formar el segundo compuesto intermedio se selecciona de modo que se aumente al máximo la cantidad de grupos de ácido carboxílico, es decir la funcionalidad ácido, que se puede formar en el segundo compuesto intermedio sin aumentar demasiado el peso molecular o sin impartir un carácter demasiado cristalino. El anhídrido de ácido carboxílico puede ser un anhídrido cíclico aromático o no aromático.

En determinadas realizaciones, el anhídrido de ácido carboxílico es como mínimo uno de los siguientes: anhídrido maleico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido trimelítico y anhídrido metiltetrahidroftálico. Otros anhídridos útiles en la invención incluyen, sin limitación, anhídrido adípico, anhídrido glutárico, anhídrido malónico y similares. También se pueden utilizar ácidos policarboxílicos en lugar de anhídridos de ácido carboxílico.

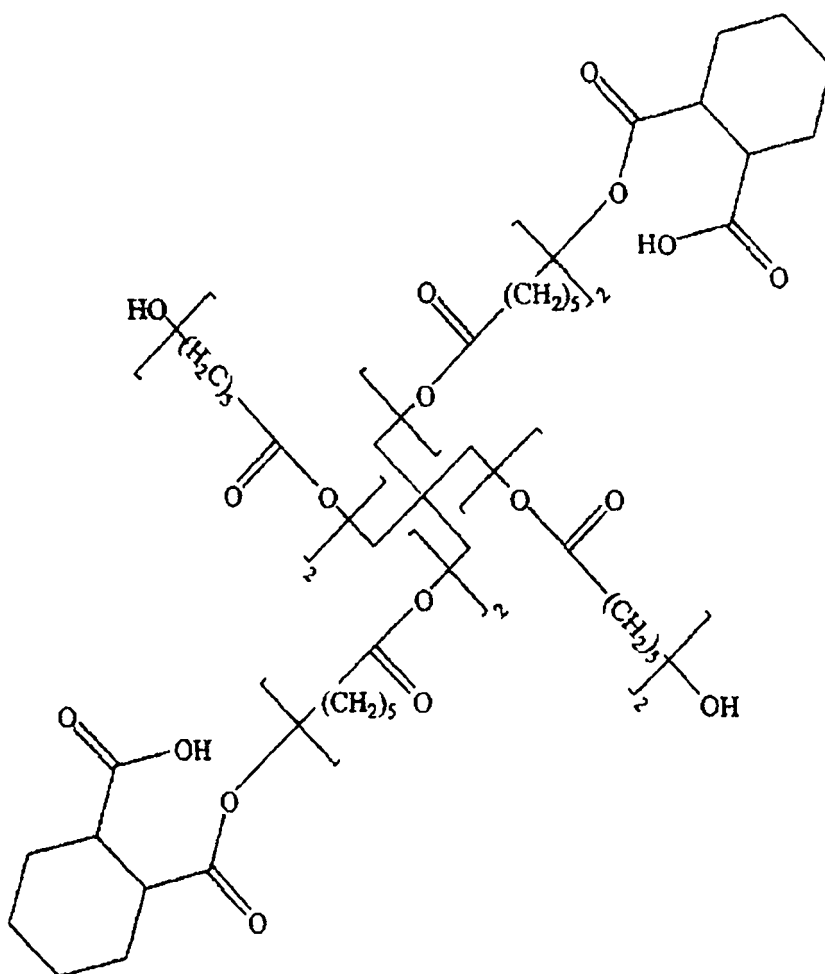
En la realización totalmente preferente de la presente invención, el anhídrido de ácido carboxílico es anhídrido hexahidroftálico. Más abajo se muestra una representación química del anhídrido hexahidroftálico con fines descriptivos.



Como se muestra más arriba, el anhídrido hexahidroftálico proporciona una funcionalidad ácido, pudiendo formarse un grupo ácido carboxílico en el segundo compuesto intermedio por cada mol de anhídrido de ácido carboxílico introducido.

El anhídrido de ácido carboxílico está presente en la resina de poliéster en una cantidad de entre 5 y 25, preferentemente de entre 7,5 y 20 partes en peso por cada 100 partes en peso de la resina de poliéster. Además, en realizaciones preferentes, la relación molar entre el anhídrido de ácido carboxílico y el primer compuesto presente en la resina de poliéster oscila entre 1:1 y 4:1. En la realización totalmente preferente, dicha relación molar es igual a 2:1. Es decir, dos moles de anhídrido hexahidroftálico reaccionan con el primer compuesto intermedio, específicamente con los grupos hidroxilo del segundo conjunto de grupos hidroxilo, para formar el segundo compuesto intermedio. El primer compuesto intermedio totalmente preferente se forma con un mol de pentaeritritol y cuatro u ocho moles de ϵ -caprolactona.

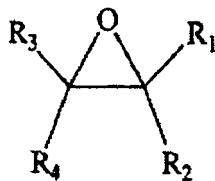
Con fines descriptivos, más abajo se muestra una representación química del segundo compuesto intermedio formado por la reacción de un mol de pentaeritritol, ocho moles de ϵ -caprolactona y dos moles de anhídrido hexahidroftálico.



Como se ha descrito más arriba, el segundo compuesto intermedio formado con los reactivos de la realización totalmente preferente termina con como mínimo un grupo carboxilo. Más específicamente, este segundo compuesto intermedio es un compuesto ácido dicarboxílico, es decir un compuesto que incluye dos grupos ácido carboxílico o una funcionalidad ácido igual a dos. Estos dos grupos carboxilo o ácido carboxílico del segundo compuesto intermedio se forman cuando los anillos de los dos moles del anhídrido hexahidroftálico se abren formando enlaces éster con el primer compuesto intermedio, y los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo del segundo conjunto de grupos hidroxilo reaccionan con los átomos de oxígeno procedentes originalmente de los anillos de los dos moles de anhídrido hexahidroftálico, formando así el compuesto intermedio ácido dicarboxílico, es decir el segundo compuesto intermedio, de acuerdo con la realización preferente. Como se ha indicado más arriba, el segundo compuesto intermedio de la realización preferente tiene una funcionalidad ácido igual a dos. Evidentemente, se ha de entender que la funcionalidad ácido puede disminuir o aumentar en función de la selección del primer compuesto en particular y del anhídrido de ácido carboxílico en particular, y dependiendo de las relaciones de peso equivalente entre el primer compuesto y el anhídrido carboxílico.

La representación química del segundo compuesto intermedio arriba mostrado es meramente ilustrativa de la presente invención. El segundo compuesto intermedio arriba mostrado tiene una estructura orgánica de cuatro ramificaciones derivada originalmente de la estructura orgánica del pentaeritritol. Esta estructura orgánica de cuatro ramificaciones sólo es una de las muchas estructuras posibles que se pueden derivar de la estructura orgánica del pentaeritritol. Se ha de entender que si se elige un primer compuesto alternativo, como dipentaeritritol, que proporciona seis grupos hidroxilo, el segundo compuesto intermedio tendrá una estructura orgánica de seis ramificaciones derivada de la estructura del dipentaeritritol. Evidentemente, en ese caso también se modificaría la cantidad de moles del anhídrido hexahidroftálico.

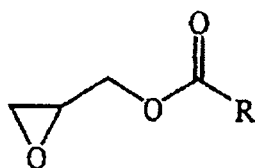
El o los grupos carboxilo del segundo compuesto intermedio se someten a reacción con el compuesto epoxi para formar el tercer compuesto intermedio que termina con el tercer conjunto de grupos hidroxilo. El compuesto epoxi se selecciona de modo que incluya como mínimo un grupo epoxi. En la práctica de la presente invención se puede utilizar una gran variedad de compuestos epoxi. Los compuestos epoxi son muy conocidos en la técnica y se pueden caracterizar mediante la siguiente fórmula general:



en la que R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno (con la condición de que como mínimo uno de R_1 a R_4 no sea hidrógeno), un grupo orgánico, que puede ser polimérico o no polimérico y puede presentar insaturación y/o heteroátomos, o R_1 o R_2 junto con R_3 o R_4 pueden formar un anillo cíclico, que puede presentar insaturación y/o heteroátomos.

Los compuestos epoxi útiles se pueden preparar a partir de alcoholes monofuncionales, por ejemplo butanol y hexanol, por reacción con una epihalohidrina (por ejemplo epiclorhidrina) o por reacción de un grupo alilo con peróxido. Por ejemplo, se puede preparar un monoepóxido sometiendo a reacción un monoalcohol o un monoácido con una epihalohidrina o un monoinsaturado con peróxido.

En una realización preferente, el compuesto epoxi es un monoepóxido, preferentemente un epoxiéster, también conocido como glicidil éster. De hecho, el compuesto epoxi totalmente preferente es un éster, CARDURA® E 10S, que se describe adicionalmente más abajo. Los glicidil ésteres se pueden preparar sometiendo a reacción un ácido carboxílico monofuncional (por ejemplo ácido octanoico, ácido benzoico, ácido bencílico, ácido ciclohexanoico) con una epihalohidrina (por ejemplo epiclorhidrina) bajo condiciones muy conocidas en la técnica. En una realización preferente, el ácido carboxílico monofuncional utilizado para producir los glicidil ésteres es un neoácido ramificado tal como, sin limitación, ácido neodecanoico o neononanoico. Los glicidil ésteres se pueden adquirir comercialmente, por ejemplo como Cardura® E de Shell Oil Company, Glydext® N-10 de Exxon o Araldite® PT910 de Ciba-Geigy. Los glicidil ésteres se pueden describir mediante la siguiente fórmula:



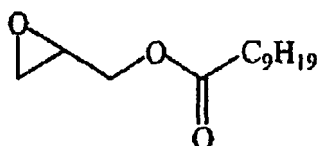
en la que R es un grupo hidrocarburo de 1 a aproximadamente 40 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono y de forma totalmente preferente de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono. Este grupo hidrocarburo puede estar sustituido, como es sabido en la técnica.

Otra clase de monoepóxidos útiles es la formada por los glicidil éteres. Los glicidil éteres se pueden preparar por reacción de alcoholes monofuncionales (por ejemplo n-butanol, propanol, 2-etilhexanol, dodecanol, fenol, cresol, ciclohexanol, alcohol bencílico) con una epihalohidrina (por ejemplo epiclorhidrina). Los glicidil éteres útiles incluyen el 2-etilhexanol glicidil éter, glicidil éter de dodecanol, glicidil éter de fenol y similares. Estos compuestos están comercialmente disponibles bajo la familia de productos Erisys® de CVC Specialties.

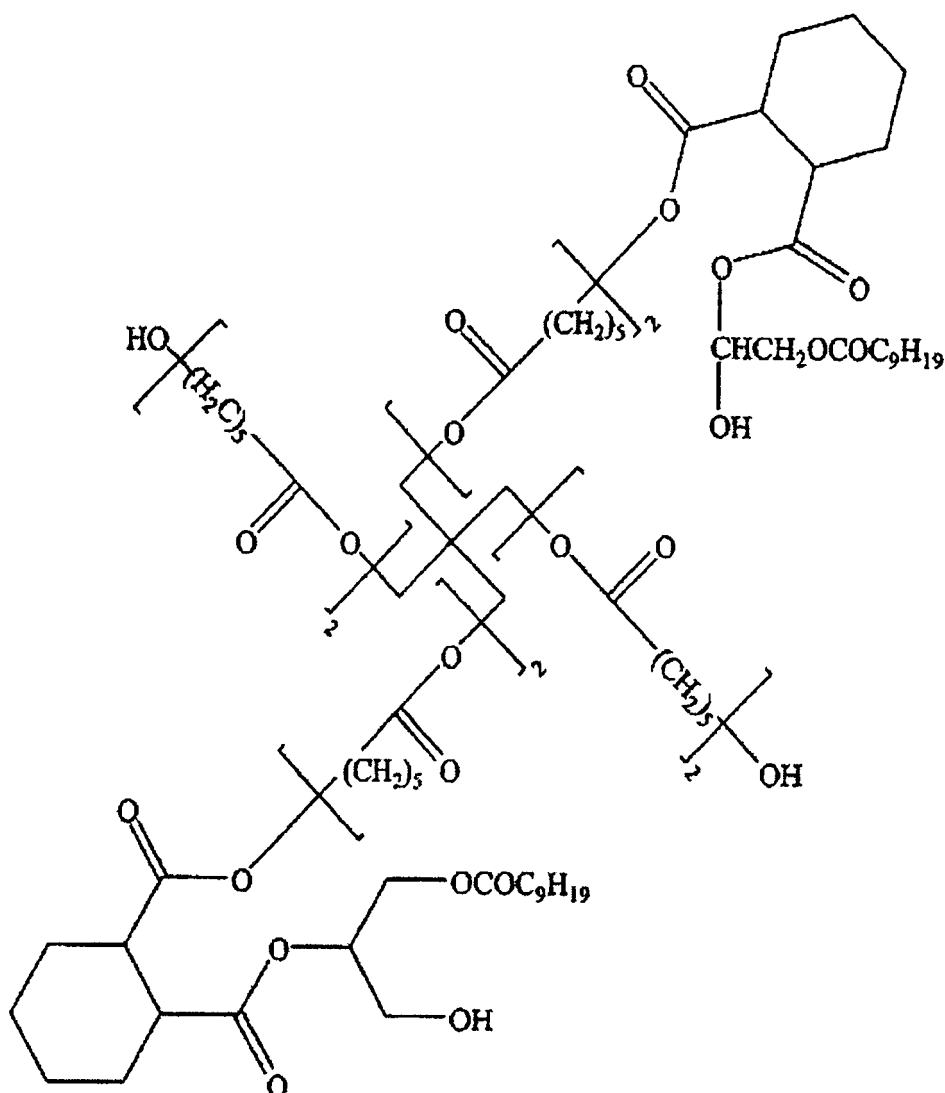
Preferentemente, el compuesto epoxi se somete a reacción en una relación molar de aproximadamente 1:1 con respecto a los grupos carboxilo del segundo compuesto intermedio. No obstante, si se desea que haya grupos carboxilo en el producto final (por ejemplo para salificar con aminas con el fin de proporcionar un revestimiento dispersable en agua), se puede utilizar un exceso de funcionalidad carboxilo en el segundo compuesto intermedio.

El compuesto de epoxi está presente en la resina de poliéster en una cantidad de entre 5 y 40, preferentemente de entre 10 y 35 partes en peso por cada 100 partes en peso de la resina de poliéster. La relación molar entre el anhídrido de ácido carboxílico y el compuesto epoxi oscila entre 1:2 y 2:1, de forma totalmente preferente es igual a 1:1. Además, el compuesto epoxi se selecciona de modo que incluya de 6 a 20, preferentemente de 10 a 15, átomos de carbono, para aumentar al máximo la miscibilidad entre la resina de poliéster y otras resinas presentes en la composición de revestimiento (si la resina de poliéster de la presente invención se utiliza como resina adicional). Es preferible que el compuesto epoxi como tal comprenda como mínimo uno de los siguientes compuestos: neodecanoato de glicidilo, óxido de dodecilo, óxido de tetradecilo, óxido de octadecilo y óxido de ciclohexeno. En vista de las características del compuesto epoxi arriba indicadas, otros compuestos equivalentes incluyen, sin limitación, hidrocarburos aromáticos con contenido en epoxi como monoglicidil éter de bisfenol A.

En la realización totalmente preferente de la presente invención, el compuesto epoxi comprende neodecanoato de glicidilo. Como es sabido en la técnica, el neodecanoato de glicidilo se puede adquirir comercialmente de Shell Chemical Company bajo su línea de productos CARDURA®, como CARDURA E 10S. Más abajo se muestra una representación química del neodecanoato de glicidilo con fines descriptivos.



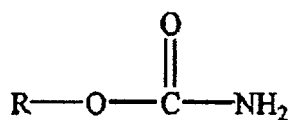
Como se muestra más arriba, el neodecanoato de glicidilo incluye un grupo epoxi. Preferentemente, dos moles de neodecanoato de glicidilo se someten a reacción con los dos grupos carboxilo del segundo compuesto intermedio, de modo que cada grupo ácido carboxílico reaccione con un grupo epoxi. Tal como se describe más arriba, es el grupo epoxi del compuesto epoxi el que reacciona con los grupos carboxilo del segundo compuesto intermedio. Más específicamente, el anillo epoxi del neodecanoato de glicidilo se abre de modo que uno de los dos átomos de carbono, originalmente en el anillo epoxi del neodecanoato de glicidilo, reacciona y se une con un átomo de oxígeno del enlace simple de los grupos carboxilo. Se ha de entender que el anillo epoxi se puede abrir de dos formas diferentes en la reacción, de modo que cualquiera de los dos átomos de carbono del anillo epoxi reacciona y se une con el átomo de oxígeno del grupo carboxilo. En una de las formas, el tercer compuesto intermedio, mostrado más abajo, incluye un hidroxilo primario; y en la segunda de dichas formas, el tercer compuesto intermedio incluye un hidroxilo secundario. Estas dos formas de apertura del anillo epoxi se muestran más abajo en la representación química del tercer compuesto intermedio.



A continuación, como mínimo uno de los grupos hidroxilo del tercer conjunto de grupos hidroxilo se somete a reacción con el compuesto carbamato para preparar la resina de poliéster. Más específicamente, el compuesto carbamato incluye como mínimo un grupo carbamato y son el o los grupos carbamato del compuesto carbamato los que reaccionan con los grupos hidroxilo. El compuesto carbamato está presente en el poliéster en una cantidad de entre 5 y 25, preferentemente de entre 7,5 y 20 partes en peso por cada 100 partes en peso del poliéster. Además, en esta reacción, la relación molar entre el compuesto carbamato y el compuesto lactona oscila entre 1:8 y 2:1.

Como alternativa, la cantidad de compuesto carbamato presente en el poliéster se puede describir como aquella con que se introduce un número de moles del compuesto carbamato igual al número de grupos hidroxilo presentes en el tercer compuesto intermedio. Por ejemplo, la representación química del tercer compuesto intermedio arriba mostrada presenta cuatro grupos hidroxilo. En este caso, de forma totalmente preferente se utilizan cuatro moles del compuesto carbamato.

En una realización, el compuesto carbamato es un carbamato de alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en la cadena alquilo. Por ejemplo, el compuesto carbamato se puede definir genéricamente como

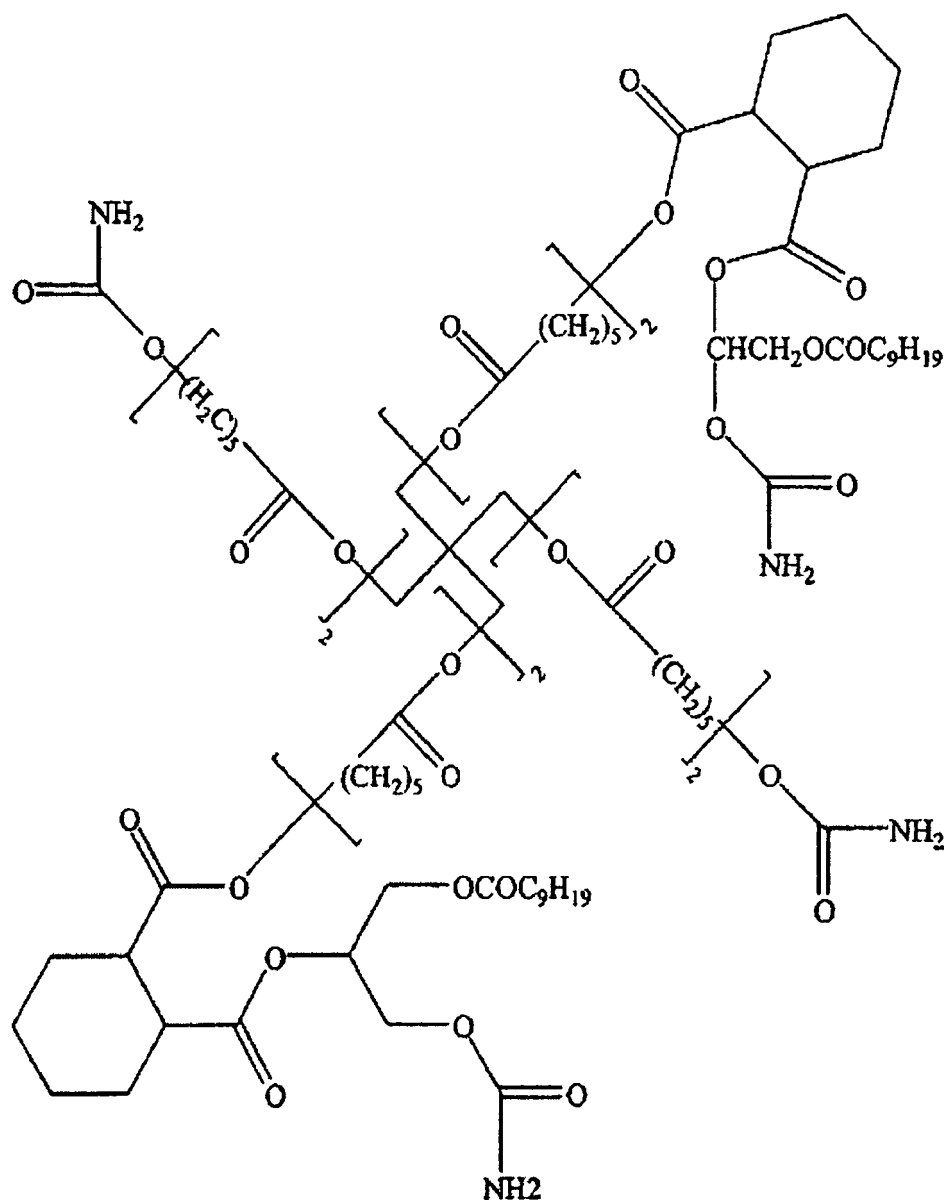


siendo R igual a una cadena alquilo de 1 a 20 átomos de carbono.

En realizaciones alternativas, el compuesto carbamato incluye más específicamente como mínimo uno de los siguientes compuestos: carbamato de metilo, carbamato de etilo, carbamato de propilo y carbamato de butilo.

En la realización totalmente preferente de la presente invención, el compuesto carbamato comprende carbamato de metilo $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{NH}_2]$. Entre otros compuestos carbamato se incluyen, sin limitación, monocarbamato de propilenglicol y similares.

Posteriormente se muestra la resina de poliéster completa, preparada a partir de un mol de pentaeritritol, ocho moles de ϵ -caprolactona, dos moles de anhídrido hexahidroftálico, dos moles de neodecanoato de glicidilo y cuatro moles de carbamato de metilo.



En el poliéster completo arriba mostrado se supone que cada uno de los cuatro grupos hidroxilo del tercer conjunto de grupos hidroxilo, es decir del tercer compuesto intermedio, reacciona con uno de los cuatro moles de carbamato de metilo. Evidentemente, se ha de entender que estos parámetros constituyen las condiciones de reacción ideales, que no siempre se producen, de modo que pueden quedar sin reaccionar algunos de los grupos hidroxilo del tercer conjunto de grupos hidroxilo. La resina de poliéster completa arriba mostrada es un poliéster carbamato funcional, un tetracarbamato de poliéster, que tiene una estructura orgánica en cuatro ramificaciones.

Evidentemente, en términos de la realización preferente, después de someter a reacción los cuatro moles de carbamato de metilo con los grupos hidroxilo del tercer compuesto intermedio para preparar el poliéster, como producto secundario se forman cuatro moles de metanol. La cantidad de moles de metanol formados como producto secundario

varía en función del número de moles del compuesto carbamato, preferentemente carbamato de metilo, que se someten a reacción con el compuesto intermedio.

En cualquiera de las dos realizaciones es preferible que la cantidad total de moles del compuesto carbamato en general sea igual a la cantidad de grupos hidroxilo presentes en el tercer compuesto intermedio, de modo que reaccionen todos los grupos hidroxilo. Si la cantidad total de moles del compuesto carbamato es inferior a la cantidad de grupos hidroxilo del tercer compuesto intermedio, algunos de los grupos hidroxilo permanecerán sin reaccionar y el poliéster completo tendrá las funcionalidades tanto hidroxilo como carbamato.

Tal como se describe más arriba, en una resina de poliéster alternativa preparada de acuerdo con un método alternativo de la presente invención, el anhídrido de ácido carboxílico y el compuesto epoxi se someten a reacción con el primer compuesto para formar el primer y segundo compuestos intermedios. En esta reacción alternativa, el primer y segundo compuestos intermedios no serán equivalentes como tales al primer y segundo compuestos intermedios descritos más arriba en el contexto de la realización preferente. Una vez que el anhídrido de ácido carboxílico ha reaccionado con el primer compuesto para formar el primer compuesto intermedio y que el compuesto epoxi ha reaccionado con el primer compuesto intermedio para formar el segundo compuesto intermedio, se someten a reacción el compuesto lactona y el compuesto carbamato.

Preferentemente, el poliéster de la presente invención tiene un peso molecular promedio en peso teórico M_w de 500 a 4.000, en especial de 1.000 a 3.000 y de forma totalmente preferente de 1.500 a 2.500. Adicionalmente, el poliéster completo de acuerdo con la presente invención tiene un contenido en componentes no volátiles de entre el 60 y el 80 por ciento en peso, preferentemente de entre el 65 y el 75 por ciento en peso.

Como entenderán los expertos en la técnica, el poliéster puede incluir opcionalmente aditivos para efectuar la reacción o para influir en determinadas propiedades del poliéster y de la composición de revestimiento. Estos aditivos incluyen, sin limitación, disolventes, catalizadores y combinaciones de los mismos. Como ejemplo específico no limitativo, el poliéster puede incluir octoato estannoso u óxido de dibutilestano como catalizador, y disolventes como tolueno.

Si la resina de poliéster de la presente invención se utiliza en la composición de revestimiento como resina principal, la composición de revestimiento incluye la resina de poliéster de la presente invención y el agente reticulante. Por otra parte, si la resina de poliéster de la presente invención se utiliza en la composición de revestimiento como resina adicional, la composición de revestimiento incluye una segunda resina diferente de la resina de la presente invención. Esta segunda resina es reticulable con el agente reticulante. Si está presente, la segunda resina puede incluir un oligómero, por ejemplo un dímero, trímero o tetramero. Como es sabido de los expertos en la técnica, los oligómeros son moléculas poliméricas que sólo contienen unas pocas unidades monoméricas y que, en general, tienen un peso molecular bajo. Como ejemplo no limitativo, el oligómero puede consistir en determinadas resinas de poliéster. Como alternativa, si está presente, esta segunda resina puede incluir como mínimo una resina acrílica, epoxi, fenólica, de poliéster, de poliuretano, de acrilato, de metacrilato y de polisiloxano. Como entenderán los expertos en la técnica, cada uno de estos tipos de resinas contiene el grupo funcional correspondiente. Como ejemplos específicos de estas resinas se incluyen epoxiésteres, fluoropolímeros como resinas acrílicas fluoradas, y diversas resinas que tienen apéndices de silicona.

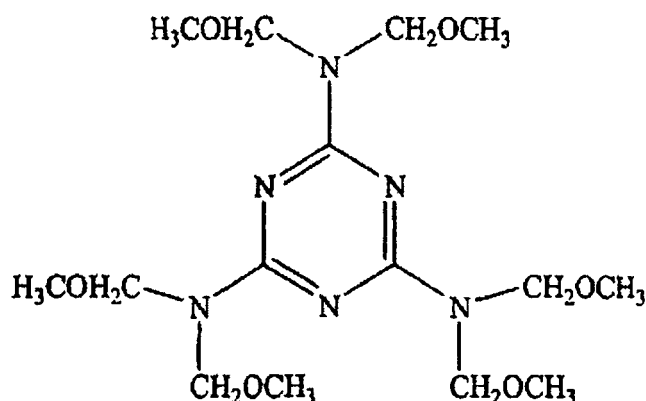
Independientemente de que se utilice como resina principal o como resina adicional, la resina de poliéster de la presente invención está presente en la composición de revestimiento en una cantidad de 10 a 90, preferentemente de 20 a 75 partes en peso por cada 100 partes en peso de la composición de revestimiento. Evidentemente, si la resina de poliéster se utiliza como resina principal, la resina de poliéster estará presente en una cantidad mayor en comparación con su presencia en una composición de revestimiento en la que se utiliza meramente como resina adicional.

El agente reticulante, que es reactivo con la resina de poliéster de la presente invención, puede incluir como mínimo uno de los siguientes compuestos: poliácido, polianhídrido, poliisocianato, poliamina, acetoacetato, poliaziridina y polisiloxano. Ejemplos más específicos de estos agentes reticulantes incluyen, sin limitación, ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácidos e isocianatos bloqueados y no bloqueados. Sin embargo, el agente reticulante comprende preferentemente una resina aminoplástica. Las resinas aminoplásticas incluyen resinas de urea y resinas de melamina-formaldehído. En la presente invención, el agente reticulante totalmente preferente utilizado en la composición de revestimiento que incorpora el poliéster arriba descrito es una resina de melamina-formaldehído. El agente reticulante está presente en la composición de revestimiento en una cantidad de entre 1 y 20, preferentemente entre de 2 y 10 y de forma especialmente preferente de entre 4 y 8 partes en peso por cada 100 partes en peso de la composición de revestimiento.

Las resinas de melamina-formaldehído de la realización preferente incluyen un grupo metilol, CH_2OH , un grupo alcoximetilo o ambos. El grupo alcoximetilo tiene la fórmula general $-\text{CH}_2\text{OR}_1$, siendo R_1 una cadena alquilo de 1 a 20 átomos de carbono. Como entenderán los expertos en la técnica, los grupos metilol y los grupos alcoximetilo son reactivos frente a los grupos funcionales carbamato presentes en el poliéster completo. Por consiguiente, la resina de poliéster de la presente invención puede participar en la reacción de reticulación junto con el agente reticulante.

Otros agentes reticulantes aminoplásticos incluyen benzoguanimina y glucoureas. Otros agentes reticulantes posibles incluyen, sin limitación, resinas de melamina-formaldehído monoméricas y poliméricas, incluyendo melaminas tanto parcialmente alquiladas como totalmente alquiladas, como melaminas metiladas, melaminas butiladas y melaminas metiladas/butiladas. Otros agentes reticulantes que son resinas de urea incluyen metilolureas, como resinas de urea-formaldehído, y alcoxi-ureas, como resina de urea-formaldehído butilada.

La realización preferente de la presente invención incluye hexametoximetil-melamina (HMMM). La HMMM se puede adquirir comercialmente de Monsanto (Solutia) dentro de sus Resimene Amino Crosslinker Resins como Resimene 747. La siguiente representación química muestra la HMMM.



Al realizar la adición, los grupos carbamato presentes en el poliéster completo reaccionan con algunos de los grupos alcoximetilo, es decir éter, de la HMMM, específicamente con los grupos CH_2OCH_3 , creándose así enlaces uretano ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$). Al llevar a cabo la aplicación y el endurecimiento de la composición de revestimiento, el agente reticulante (en la realización preferente HMMM) se reticula con los grupos funcionales de la resina de poliéster para formar una película endurecida de la composición de revestimiento.

Se ha de entender que todas las representaciones químicas precedentes sólo son representaciones químicas bidimensionales y que la estructura de estas representaciones químicas puede ser diferente de la indicada. También se ha de entender que la presente invención no se limita únicamente a los reactivos preferentes mostrados en estas representaciones químicas.

Los siguientes ejemplos, que ilustran la formación y el uso del poliéster con funcionalidad carbamato de la presente invención, tal como se presenta aquí, están concebidos para ilustrar y no para limitar la invención.

Ejemplo 1

En el Ejemplo 1, la resina de poliéster se preparó añadiendo y sometiendo a reacción las siguientes partes, en peso siempre que no se indique de otra manera.

TABLA 1

Reactivo	Cantidad Objetivo (moles)	Cantidad Objetivo (gramos)	Cantidad Real (gramos)
Pentaeritritol [PE]	1,0	680,0	680,0
ϵ -caprolactona [E-cap]	8,0	4.560,0	4.560,0

	Tolueno	---	600,0	600,0
5	Óxido de dibutilestano [DBTO]	---	5,3	6,1
	Anhídrido hexahidroftálico [HHPA]	2,0	1.540,0	1.540,0
	Neodecanoato de glicidilo [CE10S]	2,0	2.500,0	2.476,0
10	Carbamato de metilo [MC]	4,0	1.650,0	1.650,0
	Tolueno	---	600,0	600,0
	Óxido de dibutilestano [DBTO]	---	13,5	13,5
15	TOTAL	---	12.148,8	12.125,6

De acuerdo con la Tabla 1 arriba mostrada, en un matraz de reacción se introdujeron 680,0 gramos de PE, 4.560,0 gramos de E-cap, 600,0 gramos de tolueno y 6,1 gramos de DBTO para formar el primer compuesto intermedio. El matraz de reacción se calentó a una temperatura inicial de 150°C con una fuente de calor convencional y esta temperatura se mantuvo durante aproximadamente 4 horas. En este punto, el primer compuesto intermedio contenía un 89,5% de componentes no volátiles y la espectroscopía IR mostraba que no quedaba ningún grupo lactona presente, de modo que la formación del primer compuesto intermedio se había completado. Después se retiró la fuente de calor por la noche y la mezcla de reacción se enfrió. A continuación, el matraz de reacción se calentó a 120°C y se añadieron 1.540,0 gramos de HHPA al primer compuesto intermedio que se encontraba en el matraz de reacción para formar el segundo compuesto intermedio. Inicialmente se produjo un proceso exotérmico, pero se refrigeró para mantener el proceso exotérmico por debajo de 128°C. El matraz de reacción se mantuvo a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 2 horas. La titulación del índice de acidez dió el resultado de 85,4 mg KOH/g, que corresponden a 657 g/COOH. El peso equivalente teórico sería de 678 g/COOH. A continuación se añadieron 2.476,0 gramos de CE10S al segundo compuesto intermedio para formar el tercer compuesto intermedio. El matraz de reacción, incluyendo los reactivos para el tercer compuesto intermedio, se calentó a 130°C. Cuando comenzó el proceso exotérmico no se permitió que la temperatura de los reactivos superara 138°C. El matraz de reacción se mantuvo durante aproximadamente 3 horas a 140°C hasta que el índice de acidez cayó por debajo de 3 mg KOH/g. El tercer compuesto intermedio tenía un índice hidroxilo de 127 mg KOH/g (valor teórico: 123 mg KOH/g). El contenido del matraz de reacción se enfrió a 120°C y después se añadieron 1.650,0 gramos de MC, 600,0 gramos de tolueno y 13,5 gramos de DBTO al tercer compuesto intermedio que se encontraba en el matraz de reacción para formar la resina de poliéster completa de la presente invención. El MC se sometió a reacción a una temperatura de 130°C a 140°C durante aproximadamente 11 horas para preparar la resina de poliéster, un carbamato de poliéster.

El transcurso de la reacción se siguió controlando el índice hidroxilo del producto. Cuando el índice hidroxilo cayó por debajo de 15 mg KOH/g (aproximadamente un 88% de conversión), el contenido del matraz de reacción se enfrió a 125°C y se conectó a vacío para retirar el tolueno y el exceso de MC. La separación continuó después hasta que el MC residual en el producto era inferior al 0,2%. A continuación, el producto se disolvió en 2.400 g de propilenglicol metil éter para obtener una resina con un contenido en sólidos final del 79% de NV. El análisis GPC mostraba que el peso molecular era $M_n = 1.730$, $M_w = 2.550$ y d (polidispersidad) = 1,5.

Ejemplo 2

En el Ejemplo 2, la resina de poliéster se preparó añadiendo y sometiendo a reacción las siguientes partes, en peso a no ser que se indique de otra manera.

TABLA 2

Reactivo	Cantidad Objetivo (moles)	Cantidad Objetivo (gramos)	Cantidad Real (gramos)
Pentaeritritol [PE]	1,0	116,4	116,4
ϵ -caprolactona [E-cap]	8,0	782,3	782,3
Tolueno	---	100,4	100,4
Octoato estannoso	---	0,9	0,9
Anhídrido hexahidroftálico [HHPA]	2,0	261,8	261,8
Tolueno	---	50,0	50,0
Neodecanoato de glicidilo [CE10S]	2,0	416,5	416,5
Carbamato de metilo [MC]	4,0	280,5	282,0
Tolueno	---	300,0	200,0
Óxido de dibutilestaño [DBTO]	---	1,9	2,0
TOTAL	---	2.310,7	2.212,3

De acuerdo con la Tabla 2 arriba mostrada, en un matraz de reacción se introdujeron 1.000,0 gramos del primer compuesto intermedio. En este ejemplo, el primer compuesto intermedio se había preparado previamente y los reactivos incluían 116,4 gramos de PE, 782,3 gramos de E-cap, 100,4 gramos de tolueno y 0,9 gramos de octoato estannoso, sometidos a reacción a 150°C. Después se añadieron 261,8 gramos de HHPA y 50,0 gramos de tolueno al primer compuesto intermedio para formar el segundo compuesto intermedio y el matraz de reacción se calentó a una temperatura de 120°C a 140°C con una fuente de calor convencional, y esta temperatura se mantuvo durante aproximadamente 3 horas. Luego se retiró la fuente de calor por la noche y la mezcla de reacción se enfrió. A continuación, el matraz de reacción se calentó a 125°C y se añadieron 416,5 gramos de CE10S al segundo compuesto intermedio para formar el tercer compuesto intermedio. Aproximadamente 5 horas después se añadieron 282,0 gramos de MC, 200,0 gramos de tolueno y 2,0 gramos de DBTO para someterlos a reacción con el tercer compuesto intermedio y formar la resina de poliéster completa de la presente invención en aproximadamente 12 horas. El matraz de reacción se calentó a una temperatura de 120°C a 140°C y ésta se mantuvo durante aproximadamente 2 horas hasta que el índice hidroxilo final era inferior a 15 mg KOH/g. Después se llevó a cabo una separación en vacío tal como se describe más arriba para retirar el MC en exceso y el tolueno. La resina de poliéster resultante se disolvió en 700 gramos de propilenglicol metil éter para obtener un contenido en sólidos final de un 70% NV.

Ejemplo 3

En el Ejemplo 3, la resina de poliéster se preparó añadiendo y sometiendo a reacción las siguientes partes, en peso a no ser que se indique de otra manera.

TABLA 3

Reactivo	Cantidad Objetivo (moles)	Cantidad Objetivo (gramos)	Cantidad Real (gramos)
Pentaeritritol [PE]	1,0	133,6	133,6
ϵ -caprolactona [E-cap]	4,0	451,8	451,8
Tolueno	---	64,3	64,3
Octoato estannoso	---	0,4	0,4
Anhídrido hexahidroftálico [HHPA]	2,0	308,0	308,0
Tolueno	---	30,0	30,0
Neodecanoato de glicidilo [CE10S]	2,0	490,0	490,0
Carbamato de metilo [MC]	4,0	330,0	330,0
Tolueno	---	100,0	50,0
Óxido de dibutilestaño [DBTO]	---	0,9	0,9
TOTAL	---	1.909,0	1.859,0

De acuerdo con la Tabla 3 arriba mostrada, en un matraz de reacción se introdujeron 650,1 gramos del primer compuesto intermedio. En este ejemplo, el primer compuesto intermedio se había preparado previamente y los reactivos incluían 133,6 gramos de PE, 451,8 gramos de E-cap, 64,3 gramos de tolueno y 0,4 gramos de octoato estannoso sometidos a reacción a 150°C. Después se añadieron 308,0 gramos de HHPA y 30,0 gramos de tolueno al primer compuesto intermedio para formar el segundo compuesto intermedio y el matraz de reacción se calentó a una temperatura de 120°C con una fuente de calor convencional y esta temperatura se mantuvo durante aproximadamente 2 horas. A continuación se añadieron 490,0 gramos de CE10S al segundo compuesto intermedio para formar el tercer compuesto intermedio. Después de aproximadamente 1 hora, la fuente de calor se retiró durante la noche y la mezcla de reacción se enfrió. A continuación, el matraz de reacción se calentó a 135°C hasta que el índice de acidez cayó por debajo de 3 mg KOH/g. Después se añadieron 330,0 gramos de MC, 50,0 gramos de tolueno y 0,9 gramos de DBTO al tercer compuesto intermedio que se encontraba en el matraz de reacción para formar la resina de poliéster completa de la presente invención. El MC se sometió a reacción de 125°C a -140°C durante aproximadamente 12 horas hasta que el índice hidroxilo cayó por debajo de 15 mg KOH/g, para lograr una conversión de un 91%. Después se llevó a cabo una separación en vacío para retirar el MC en exceso y el disolvente. La resina de poliéster resultante se disolvió en 400 g de propilenglicol metil éter para obtener un contenido en sólidos final de un 76% NV.

Ejemplo 4

En el Ejemplo 4, la resina de poliéster se preparó de acuerdo con el método alternativo, añadiendo y sometiendo a reacción las siguientes partes, en peso a no ser que se indique de otra manera.

TABLA 4

Reactivo	Cantidad Objetivo (moles)	Cantidad Objetivo (gramos)	Cantidad Real (gramos)
Pentaeritritol [PE]	1,0	28,5	28,5
Anhídrido hexahidroftálico [HHPA]	3,3	103,4	103,4
Xileno	---	41,9	41,9
Neodecanoato de glicidilo [CE10S]	3,3	164,4	164,4

	ε-caprolactona [E-cap]	3,0	54,7	61,1
	Octoato estannoso	---	0,5	0,5
5	Tolueno	---	8,7	8,7
	Carbamato de metilo [MC]	4,0	64,3	64,3
	Óxido de dibutilestaño [DBTO]	---	1,0	1,0
10	Tolueno	---	70,0	70,0
	TOTAL	---	537,4	543,8

De acuerdo con la Tabla 4 arriba mostrada, en un matraz de reacción se introdujeron 338,2 gramos del segundo compuesto intermedio. En este ejemplo, el primer y segundo compuestos intermedios habían sido preparados previamente de acuerdo con el método alternativo arriba descrito, y los reactivos incluían 28,5 gramos de PE, 103,4 gramos de HHPA, 41,9 gramos de xileno y 164,4 gramos de CE10S. El matraz de reacción se calentó a una temperatura inicial de 100°C con una fuente de calor convencional durante aproximadamente 0,5 horas. Después se añadieron 61,1 gramos de E-cap, 0,5 gramos de octoato estannoso y 8,7 gramos de tolueno al segundo compuesto intermedio alternativo para formar el tercer compuesto intermedio de esta realización alternativa. El matraz de reacción se calentó a una temperatura de 120°C a 140°C y esta temperatura se mantuvo durante aproximadamente 6 horas hasta que la espectroscopía IR mostró ausencia completa de grupos lactona (es decir, sin ningún pico de lactona). La fuente de calor se retiró durante la noche y la mezcla de reacción se enfrió. A continuación, el matraz de reacción se calentó a 120°C y se sometieron a reacción 64,3 gramos de MC, 1,0 gramos de DBTO y 70,0 gramos de tolueno con el tercer compuesto intermedio para formar la resina de poliéster completa. El MC se sometió a reacción de 125°C a -140°C durante aproximadamente 15 horas para preparar la resina de poliéster hasta que el índice hidroxilo fue inferior a 15 mg KOH/g (conversión de un 88%). Después se llevó a cabo una separación en vacío para retirar el MC en exceso y el disolvente. La resina completa se disolvió en 170 g de propilenglicol metilil éter para obtener un contenido en sólidos final de un 68% NV.

Ejemplos 5 y 6

Los Ejemplos 5 y 6 se prepararon esencialmente tal como se describe más arriba.

El Ejemplo 5 es una resina de poliéster de 1 PE / 3,3 HHPA / 3,3 CE10S / 4 E-cap / 4 MC.

El Ejemplo 6 es una resina de poliéster de 1 PE / 2 HHPA / 2 CE10S / 8 E-cap / 4 MC.

Ejemplo 7

En el Ejemplo 7 se prepararon composiciones de revestimiento, específicamente dos composiciones de revestimiento, que incluían la resina de poliéster de los Ejemplos 1 y 2 mediante adición y reacción de las siguientes partes, en peso a no ser que se indique de otra manera.

TABLA 5

	Ejemplo 7A	Ejemplo 7B
Reactivo	Cantidad real (gramos)	Cantidad real (gramos)
Resina	317,62 [del Ejemplo 1]	581,27 [del Ejemplo 2]
Agente reticulante	29,85	58,63
Fotoestabilizador A	10,59	17,65
Fotoestabilizador B	4,50	7,50
Aditivo de flujo	1,50	2,50
Catalizador	14,40	24,00
Disolvente A	21,00	35,00
Disolvente B	83,07	0,0
Disolvente C	0,0	79,91

ES 2 285 126 T3

En el Ejemplo 7A, la resina es la resina de poliéster preparada en el Ejemplo 1 arriba descrito.

En el Ejemplo 7B, la resina es la resina de poliéster preparada en el Ejemplo 2 arriba descrito.

El agente reticulante es una resina de melamina-formaldehído comercial Resimene® 747 de Monsanto (Solutia).

Los fotoestabilizadores A y B son absorbentes de luz ultravioleta y se pueden adquirir comercialmente como Tinuvin® 928 y Tinuvin® 123, respectivamente, de Ciba Specialty Chemicals.

El aditivo de flujo es un aditivo de flujo de polisiloxano.

El catalizador es un catalizador ácido bloqueado (DDBSA) comercial Nacure® 5225 de Kings Industries.

El disolvente A es Exxate 1000 (acetato de oxodecilo), el disolvente B es metil propil cetona y el disolvente C es Exxate 500.

Ejemplos 8 y 9

Para el Ejemplo 8 se preparó una composición de revestimiento tal como se describe más arriba utilizando la resina de poliéster del Ejemplo 5, y para el Ejemplo 9 se preparó una composición de revestimiento tal como se describe más arriba utilizando la resina de poliéster del Ejemplo 6.

Después de una reducción con disolvente estándar para optimizar la viscosidad de pulverización, las composiciones de revestimiento de capa transparente basadas en disolventes de los Ejemplos 7A-9 se pulverizaron sobre paneles encima de una capa base negra acuosa (WBBC) comercialmente disponible como E202KW706 de BASF Corporation, Southfield, Michigan, para evaluar determinadas propiedades tal como se describe más abajo. Las propiedades abajo descritas se evaluaron en comparación con un control de capa transparente basado en disolventes y con base acrílica, que se pulverizó sobre la misma WBBC. Este control con base acrílica también está comercialmente disponible como E10CG062 de BASF Corporation.

TABLA 6

Ejemplo capa transparente basada en disolventes	140 QCT	Arañazos/desgaste	Cold Gravelometer 275°F (135°C)	Cold Gravelometer 300°F (149°C)	QUV	WOM	JAX
Control con base acrílica	1	93,12	4	4	94,4	86,5	5
7A	1	89,48	7	8	---	---	---
7B	1,5	99,20	6	6	94,3	95,5	---
8	1	82,88	5	5	98,8	84,9	10
9	1	99,27	6	6	96,5	66,3	10

Para la prueba 140 QCT, es decir, la prueba en Cleveland Condensing Cabinet, los paneles se expusieron a humedad a 140°F (60°C) durante 24 horas y se calificaron en una escala del 1 al 5, siendo 1 la mejor puntuación.

Para la prueba de arañazos/desgaste, los paneles se expusieron a 10 frotamientos dobles con papel de pulir 3M en un ASTM Crockmeter y se midió su % de retención de brillo.

Para la prueba con Cold Gravelometer a 275°F (135°C) y 300°F (149°C) se prepararon paneles con una capa base/capa transparente OEM y después con 2 reparaciones de capa base/capa transparente. A continuación, los paneles de cocieron a 25 X 275°F (135°C) o 90 X 300°F (149°C). El equipo de prueba Gravelometer funcionó a -20°F (-29°C) y 70 PSI. Los paneles se calificaron en una escala del 1 al 10, siendo 10 la mejor puntuación.

Para la prueba QUV se midió el % de retención de brillo de los paneles después de 3.500 horas de exposición de acuerdo con el GM 8/4 Cycle Testing conocido en la técnica, en el que los paneles se exponen cíclicamente de forma reiterada a luz UV durante 8 horas y después a 4 horas de humedad de condensación.

ES 2 285 126 T3

Para la prueba WOM se midió el % de retención de brillo de los paneles con un aparato de prueba de resistencia a la intemperie Atlas Xenon, un instrumento conocido en la técnica.

5 Para la prueba JAX, los paneles se sometieron a exposición de corrosión en instalaciones de ensayo en Jacksonville, Florida, y se calificaron en una escala del 1 al 10, siendo 1 la mejor puntuación.

10 Como muestran los datos incluidos en la Tabla 6, las composiciones de revestimiento que incorporan las resinas de poliéster de la presente invención son comparables a la composición de revestimiento control con base acrílica en la mayor parte de sus propiedades. Además, en lo que respecta a la flexibilidad de las películas endurecidas de las composiciones de revestimiento, evaluada mediante Cold Gravelometer, las resinas de poliéster de la presente invención son considerablemente más elásticas y resistentes a las desconchaduras que las control.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Resina de poliéster para utilizar en una composición de revestimiento, comprendiendo dicha resina de poliéster el producto de reacción de:

un primer compuesto que comprende un conjunto de grupos hidroxilo;

un compuesto lactona;

un anhídrido de ácido carboxílico;

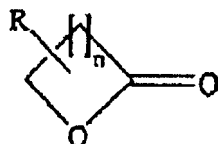
un compuesto epoxi que comprende como mínimo un grupo epoxi; y

un compuesto carbamato.

2. Resina de poliéster según la reivindicación 1, que comprende el producto de reacción de:

un primer compuesto que comprende un conjunto de grupos hidroxilo;

un compuesto lactona de fórmula general:



en la que

n es un número entero positivo de 1 a 7, y

R representa uno o más átomos de hidrógeno o grupos alquilo sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 7 átomos de carbono;

un anhídrido de ácido carboxílico;

un compuesto epoxi que comprende como mínimo un grupo epoxi; y

un compuesto carbamato.

3. Resina de poliéster según la reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho primer compuesto comprende pentaeritritol, dicho compuesto lactona comprende ϵ -caprolactona, dicho anhídrido de ácido carboxílico comprende anhídrido hexahidroftálico, dicho compuesto epoxi comprende neodecanoato de glicidilo y dicho compuesto carbamato comprende carbamato de metilo.

4. Resina de poliéster según la reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho primer compuesto comprende como mínimo uno de eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, glicerol, ditrimetiloletano, ditrimetilolpropano, diglicerol, dulcitol, treitol, sorbitol y manitol.

5. Resina de poliéster según la reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho compuesto lactona comprende como mínimo uno de ϵ -caprolactona, γ -caprolactona, β -butirolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona, α -metil- γ -butirolactona, β -metil- γ -butirolactona, γ -valerolactona, δ -valerolactona, lactona γ -nonanoica, lactona γ -octanoica y pentalactona.

6. Resina de poliéster según la reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho anhídrido de ácido carboxílico comprende como mínimo uno de anhídrido maleico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido trimelítico y anhídrido metiltetrahidroftálico.

7. Resina de poliéster según la reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho compuesto epoxi comprende como mínimo uno de neodecanoato de glicidilo, óxido de dodecilo, óxido de tetradecilo, óxido de octadecilo y óxido de ciclohexeno.

8. Resina de poliéster según la reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho compuesto carbamato comprende un carbamato de alquilo de 1 a 20 átomos de carbono en la cadena alquilo.

ES 2 285 126 T3

9. Resina de poliéster según la reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho primer compuesto comprende como mínimo uno de diol, triol, tetrol y alcohol de azúcar.

5 10. Resina de poliéster según la reivindicación 1, **caracterizada** porque dicho conjunto de grupos hidroxilo de dicho primer compuesto se define adicionalmente al menos con tres grupos hidroxilo.

11. Resina de poliéster según la reivindicación 1, **caracterizada** porque tiene un peso molecular teórico, M_w , de 500 a 4.000.

10 12. Resina de poliéster carbamato funcional según la reivindicación 1 para ser utilizada en una composición de revestimiento, comprendiendo dicha resina de poliéster el producto de reacción de

un poliol en estrella que comprende un primer conjunto de grupos hidroxilo;

15 un compuesto lactona reactivo con dicho primer conjunto de grupos hidroxilo, para formar un primer compuesto intermedio que termina con un segundo conjunto de grupos hidroxilo;

20 un anhídrido de ácido carboxílico reactivo con dicho segundo conjunto de grupos hidroxilo, para formar un segundo compuesto intermedio que termina con como mínimo un grupo carboxilo;

un compuesto epoxi que comprende como mínimo un grupo epoxi reactivo con dicho o dichos grupos carboxilo de dicho segundo compuesto intermedio, para formar un tercer compuesto intermedio que termina con un tercer conjunto de grupos hidroxilo; y

25 un compuesto carbamato que comprende como mínimo un grupo carbamato reactivo con dicho tercer conjunto de grupos hidroxilo, para formar dicha resina de poliéster carbamato funcional.

30 13. Resina de poliéster según la reivindicación 12, **caracterizada** porque dicho poliol en estrella comprende como mínimo uno de eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetiletoleto, trimetilolpropano, trimetilolbutano, glicerol, ditrimetiletoleto, ditrimetilolpropano, diglicerol, dulcitol, treitol, sorbitol y manitol.

35 14. Resina de poliéster según la reivindicación 12, **caracterizada** porque dicho compuesto lactona comprende como mínimo uno de ϵ -caprolactona, γ -caprolactona, β -butirolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona, α -metil- γ -butirolactona, β -metil- γ -butirolactona, γ -valerolactona, δ -valerolactona, lactona γ -nonanoica, lactona γ -octanoica, y pentolactona.

40 15. Resina de poliéster según la reivindicación 12, **caracterizada** porque dicho anhídrido de ácido carboxílico comprende como mínimo uno de anhídrido maleico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido trimelítico y anhídrido metiltetrahidroftálico.

45 16. Resina de poliéster según la reivindicación 12, **caracterizada** porque dicho compuesto epoxi comprende como mínimo uno de neodecanoato de glicidilo, óxido de dodecilo, óxido de tetradecilo, óxido de octadecilo y óxido de ciclohexeno.

17. Resina de poliéster según la reivindicación 12, **caracterizada** porque dicho compuesto carbamato comprende un carbamato de alquilo de 1 a 20 átomos de carbono en la cadena alquilo.

18. Composición de revestimiento que comprende:

50 (A) una resina que comprende el producto de reacción de:

(i) un primer compuesto que comprende un conjunto de grupos hidroxilo;

55 (ii) un compuesto lactona;

(iii) un anhídrido de ácido carboxílico;

60 (iv) un compuesto epoxi que comprende como mínimo un grupo epoxi; y

(v) un compuesto carbamato; y

(B) un agente reticulante reactivo con dicha resina.

65 19. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, **caracterizada** porque adicionalmente comprende una segunda resina diferente de dicha resina y reticulable con dicho agente reticulante.

ES 2 285 126 T3

20. Composición de revestimiento según la reivindicación 19, **caracterizada** porque dicha segunda resina comprende como mínimo una de resina acrílica, resina epoxi, resina fenólica, resina de poliéster, resina de poliuretano, resina de acrilato, resina de metacrilato y resina de polisiloxano.

5 21. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, **caracterizada** porque dicho agente reticulante comprende como mínimo uno de poliácido, polianhídrido, poliisocianato, poliamina, acetoacetato, poliaziridina y polisiloxano.

10 22. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, **caracterizada** porque dicho agente reticulante comprende una resina aminoplástica.

15 23. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, **caracterizada** porque dicha resina está presente en una cantidad de entre 10 y 90 partes en peso por cada 100 partes en peso de dicha composición de revestimiento endurecible.

24. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, **caracterizada** porque dicho agente reticulante está presente en una cantidad de entre 1 y 20 partes en peso por cada 100 partes en peso de dicha composición de revestimiento endurecible.

20 25. Procedimiento para preparar una resina de poliéster para utilizar en una composición de revestimiento, comprendiendo dicho método los pasos de:

- (A) preparar un primer compuesto que comprende un conjunto de grupos hidroxilo;
- 25 (B) someter a reacción como mínimo uno de los grupos hidroxilo del primer conjunto de grupos hidroxilo con un compuesto lactona, para formar un primer compuesto intermedio que termina con un segundo conjunto de grupos hidroxilo;
- 30 (C) someter a reacción como mínimo uno de los grupos hidroxilo del segundo conjunto de grupos hidroxilo con un anhídrido de ácido carboxílico, para formar un segundo compuesto intermedio que termina con como mínimo un grupo carboxilo;
- (D) someter a reacción el o los grupos carboxilo del segundo compuesto intermedio con un compuesto epoxi que comprende como mínimo un grupo epoxi, para formar un tercer compuesto intermedio que termina con un tercer conjunto de grupos hidroxilo; y
- 35 (E) someter a reacción como mínimo uno de los grupos hidroxilo del tercer conjunto de grupos hidroxilo con un compuesto carbamato que comprende como mínimo un grupo carbamato para preparar la resina de poliéster.

40 26. Procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizada** porque los pasos (A) y (E) se llevan a cabo a una temperatura de entre 50°C y 200°C.

45

50

55

60

65