(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 988 342**

(51) Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2014.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2016 PCT/US2016/067806**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17112680**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2016 E 16879979 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2024 EP 3383959**

(54) Título: **Oligómeros de éster modificados con diciclopentadieno útiles en aplicaciones de revestimiento**

(30) Prioridad:

21.12.2015 US 201562270377 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2024

(73) Titular/es:

PTT GLOBAL CHEMICAL PUBLIC COMPANY LIMITED (100.0%)
555/1 Energy Complex,Building A, 14th-18th Floor,Vibhavadi Rangsit Road, Chatuchak, Chatuchak, Bangkok 10900, TH

(72) Inventor/es:

TERWILLEGAR, ARNE, MATTHEW; DENNISTON, CHARLISS; JAMONNAK, NUTTARA y TOSUKHOWONG, THIDARAT

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 988 342 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

Oligómeros de éster modificados con diciclopentadieno útiles en aplicaciones de revestimiento

La presente invención se encuentra en el campo de las resinas poliméricas insaturadas con alto contenido de base biológica y su aplicación en revestimientos al agua curables usando peróxido o radiación ultravioleta o radiación de haz de electrones o energía térmica. Específicamente, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende al menos un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno, al uso de la composición de revestimiento y a un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno trifuncional.

En los últimos años, ha sido posible fabricar un número de ácidos carboxílicos tales como ácido láctico, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido succínico y ácido itacónico y dioles tales como 1,3-propanodiol y butanodiol a escala industrial a través de fermentación biológica usando materias primas biológicas renovables. También ha habido avances técnicos significativos en la fabricación de resinas poliméricas que comprenden oligómeros de éster con porcentajes significativos de ácidos carboxílicos y alcoholes de base biológica. Estos oligómeros de éster con una cantidad significativa de componentes de base biológica se pueden mezclar con monómeros etilénicamente insaturados líquidos para dar resinas poliméricas útiles en aplicaciones de revestimiento.

También ha habido un interés creciente en desarrollar el curado por radiación de resinas poliméricas útiles en aplicaciones de revestimiento debido a la ausencia de contenido orgánico volátil, la velocidad del procedimiento de curado y la eficacia. En conjunto, el procedimiento de curado por radiación y el uso de componentes monoméricos de base biológica en la fabricación de resinas poliméricas útiles en aplicaciones de revestimiento allanan el camino para lograr los objetivos de sostenibilidad de la industria química.

Las Patentes de EE. UU. Nº 3.166.434, 3.340.327 y 3.399.153, todas cedidas a Desoto Inc., muestran resinas de poliéster modificadas con diciclopentadieno y ciclopentadieno.

La Patente de EE. UU. Nº 3.347.806, cedida a Chemische Werke, muestra poliésteres insaturados modificados con diciclopentadieno y un procedimiento para prepararlos.

La Patente de EE. UU. Nº 3.448.066, cedida a PPG Industries, Inc., muestra el secado al aire de resinas de poliéster insaturado preparadas a partir de poliol, un aducto de ciclopentadieno y un ácido dicarboxílico.

Las Patentes de EE. UU. Nº 3.883.612 y 3.933.757, ambas cedidas a SCM Corporation, muestran resinas de poliéster modificadas con diciclopentadieno.

Las Patentes de EE. UU. Nº 4.029.848, 4.148.765, 4.167.542, 4.348.499, 4.360.647, 4.435.530, 4.443.580, 4.496.688 y 4.540.829, todas cedidas a The Dow Chemical Company, muestran una u otra oligómeros de éster modificado con diciclopentadieno o ciclopentadieno.

La Patente de EE. UU. Nº 4.233.432, cedida a United States Steel Corporation, muestra un método para preparar resinas de poliéster insaturado que contienen altas cantidades de diciclopentadieno.

Patente de EE.UU. Nº 4.322.504, cedida a Hoechest Aktiengesellschaft, muestra un aglutinante de resina que contiene un sistema anular norbornano.

La Patente de EE. UU. Nº 4.332.931, cedida a Takeda Chemical Industries, Ltd., muestra un poliéster insaturado producido haciendo reaccionar anhídrido de ácido dicarboxílico con óxido de alquileno en presencia de un producto de reacción de ácido dicarboxílico y diciclopentadieno.

Las Patentes de EE. UU. Nº 4.522.977, 4.522.978, 4.532.296, 4.532.297 y 4.626.570, todas cedidas a Union Carbide Corporation, muestran oligómeros de éster modificados con uno u otro de diciclopentadieno o ciclopentadieno.

La Patente de EE. UU. Nº 4.525.427, cedida a The Alpha Corporation, muestra una composición de poliéster modificada con diciclopentadieno.

Las Patentes de EE. UU. Nº 5.770.653 y 6.384.151, ambas cedidas a Nippon Shokubai Co., Ltd., muestran resinas de poliéster modificadas con diciclopentadieno.

Las Patentes de EE. UU. Nº 6.288.146, 6.632.481 y 6.803.393, todas cedidas a BASF Aktiengesellschaft, muestran una composición aglutinante que comprende diciclopentadieno o sus derivados.

La Patente de EE. UU. Nº 6.515.071, cedida a Ashland Inc., muestra un procedimiento para la preparación de poliéster insaturado modificado con diciclopentadieno.

El documento US 2008/139691 A1 divulga dispersiones de poliuretano curables por UV.

El documento GB 851 772 divulga poliésteres reticulados de ácidos diciclopentadienodicarboxílicos.

El documento WO 2010/118356 A1 divulga un polímero que tiene funcionalidad cicloalifática insaturada y composiciones de revestimiento formadas a partir del mismo.

El documento JP H04 65410 A divulga una resina curable modificada con acrilato de uretano.

El documento JP S63 142012 A divulga una composición de resina de poliéster insaturado.

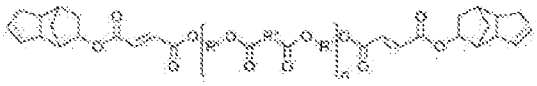
El documento US 6.541.535 B1 divulga un revestimiento de endurecimiento por radiación y/o térmico de alta potencia con estructura de base funcionalizada.

Se describe en el presente documento un procedimiento de formulación de composiciones de resina de poliéster que comprenden oligómeros de éster insaturado derivados de componentes de base biológica para aplicaciones de revestimiento y que usan esa composición de resina de poliéster para estratificar una variedad de superficies después del tratamiento con peróxido o con energía térmica o un procedimiento de curado por radiación UV o radiación de alta energía. Más específicamente, se describe en el presente documento un procedimiento para preparar oligómeros de éster modificados donde la modificación de los oligómeros de éster implica la incorporación de diciclopentadieno en los extremos de los oligómeros de éster o la incorporación de ácido nádico o ácido metilnádico en la cadena principal de los oligómeros de éster.

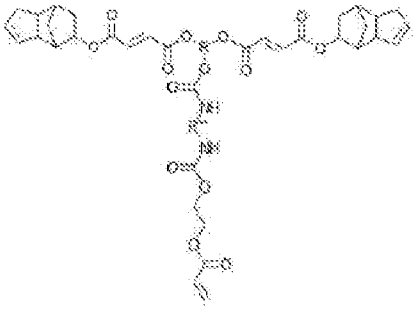
En el presente documento se describen procedimientos para la preparación de oligómeros de éster modificados con diciclopentadieno o ácido nádico o ácido metilnádico. También se describen en el presente documento procedimientos para preparar resinas de poliéster combinando oligómeros de éster modificados con diciclopentadieno o ácido nádico o ácido metilnádico con monómeros etilénicamente insaturados y su uso en las aplicaciones de revestimiento con procedimientos de curado apropiados. La composición de revestimiento de la presente divulgación es adecuada para su uso sobre la superficie de una amplia gama de sustratos. La composición de revestimiento de la presente divulgación también es útil como tinta, pintura y barniz de pintura.

Según la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento útil para revestir sustratos con una tensión superficial inferior a 65 mN/m seleccionados del grupo que consiste en poliolefinas, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), caucho de acrilonitrilo-butadieno-estireno y de estireno-butadieno, comprendiendo la composición de revestimiento al menos un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno y al menos un monómero etilénicamente insaturado líquido, donde dicho oligómero de éster modificado con diciclopentadieno comprende una unidad estructural de fórmula (i), donde R' y R'' son grupos hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos de 1 a 20 átomos de carbono y n es de 1 a 10, y

donde la composición de revestimiento comprende además un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno trifuncional con una unidad estructural de fórmula (xii), donde R y R'' son grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e hidrocarbonados de 1 a 20 átomos de carbono.



(i)



(xii)

Realizaciones particulares de la composición de revestimiento que comprende al menos un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno, el uso de la composición de revestimiento y un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno trifuncional se exponen en las reivindicaciones adjuntas que definen el alcance de la presente invención.

Se describe en el presente documento un procedimiento para producir oligómeros de éster útiles en la formulación de resinas de poliéster útiles en aplicaciones de revestimiento y el curado de estas resinas de poliéster en una variedad de sustratos usando un procedimiento de curado que implica el uso de peróxidos o energía térmica o radiación ultravioleta o radiación de haz de electrones.

En el presente documento se describe un procedimiento para preparar oligómeros de éster modificados con diciclopentadieno que implica al menos un ácido carboxílico, al menos un diol y diciclopentadieno. Se describe un procedimiento para preparar un oligómero de éster que tiene dos unidades de diciclopentadieno, una en cada extremo del oligómero de éster. Se describe un procedimiento para preparar un oligómero de éster que tiene una sola unidad de diciclopentadieno. Se describe un procedimiento para producir oligómeros modificados con diciclopentadieno con un grupo funcional ácido o un grupo funcional hidroxilo o un grupo funcional acrilato de uretano. Puede usarse 1,3-propanodiol de base biológica como diol y ácido succínico de base biológica como ácido dicarboxílico.

Según las reivindicaciones adjuntas, el oligómero de éster modificado con diciclopentadieno se combina con un monómero etilénicamente insaturado líquido y se usa como una formulación de resina de poliéster en aplicaciones de revestimiento sobre una variedad de sustratos. En otro aspecto más, la formulación de resina de poliéster útil en aplicaciones de revestimiento contiene además uno o más fotoiniciadores y se cura sobre los sustratos usando radiación ultravioleta o de haz de electrones. La formulación de resina de poliéster desarrollada para el curado usando radiación ultravioleta o de haz de electrones puede contener además ciertos iniciadores de peróxido para facilitar la reticulación química entre el oligómero de éster y los monómeros etilénicamente insaturados.

Además, en el presente documento se describe un procedimiento para producir oligómeros de éster que contienen ácido nádico en su cadena principal. Según esto, cuando el diciclopentadieno se somete a una temperatura en el intervalo de 140°C - 180°C, se produce ciclopentadieno que reacciona con anhídrido maleico en una reacción de Diels-Alder para producir anhídrido nádico. Al hacer reaccionar el anhídrido nádico con dioles y ácidos dicarboxílicos, se produce un oligómero de éster con ácido nádico en la cadena principal. Se puede usar 1,3-propanodiol de base biológica como diol y se puede usar ácido succínico de base biológica como ácido dicarboxílico. Se describe un procedimiento para producir oligómeros modificados con anhídrido nádico con un grupo funcional ácido o un grupo funcional hidroxilo o un grupo funcional acrilato de uretano. El oligómero de éster que comprende anhídrido nádico, diol y un ácido dicarboxílico puede combinarse con un monómero etilénicamente insaturado líquido y usarse como formulación de resina de poliéster en aplicaciones de revestimiento sobre una variedad de sustratos. En otro aspecto más, la formulación de resina de poliéster útil en aplicaciones de revestimiento contiene además uno o más fotoiniciadores y se cura sobre los sustratos usando radiación ultravioleta o radiación de haz de electrones. La formulación de resina que comprende oligómero de éster modificado con ciclopentadieno puede contener además ciertos iniciadores de peróxido para facilitar la reticulación química entre el oligómero de éster y los monómeros etilénicamente insaturados.

Se puede usar anhídrido metilnádico en lugar de anhídrido nádico para producir oligómeros de éster modificados con ácido metilnádico. Se puede usar 1,3-propanodiol de base biológica como diol y se puede usar ácido succínico de base biológica como ácido dicarboxílico. Se describe un procedimiento para producir oligómeros modificados con ciclopentadieno con un grupo funcional ácido o un grupo funcional hidroxilo o un grupo funcional acrilato de uretano. El oligómero de éster que comprende anhídrido metilnádico, diol y un ácido dicarboxílico puede combinarse con un monómero etilénicamente insaturado líquido y usarse como una formulación de resina de poliéster en aplicaciones de revestimiento sobre una variedad de sustratos. En otro aspecto más, la formulación de resina de poliéster útil en aplicaciones de revestimiento contiene además uno o más fotoiniciadores y se cura sobre los sustratos usando radiación ultravioleta o radiación de haz de electrones. La formulación de resina que comprende oligómero de éster modificado con ciclopentadieno puede contener además ciertos iniciadores de peróxido para facilitar la reticulación química entre el oligómero de éster y los monómeros etilénicamente insaturados.

El oligómero de éster modificado con diciclopentadieno, el oligómero de éster modificado con ácido nádico y los oligómeros de éster modificados con ácido metilnádico se pueden mezclar en diferentes proporciones en un monómero etilénicamente insaturado líquido para dar una resina polimérica útil en aplicaciones de revestimiento.

Las resinas de poliéster preparadas según la presente divulgación son útiles en aplicaciones de revestimiento sobre una amplia gama de sustratos que incluyen poliéster, polipropileno y poliestireno.

Breve descripción de los dibujos

Las siguientes figuras se incluyen para ilustrar ciertos aspectos de la presente divulgación.

FIG. 1. Procedimiento para preparar oligómero de éster modificado con diciclopentadieno. En la primera etapa de este procedimiento, se hace reaccionar anhídrido maleico con agua a temperatura elevada para dar ácido maleico que se deja reaccionar con diciclopentadieno para producir un semiéster de ácido maleico-diciclopentadieno, que también se conoce como aducto de ácido maleico-diciclopentadieno. Con la nueva adición de un diol y ácido dicarboxílico adicional, se forma un oligómero de éster. Hay dos aductos de ácido maleico-diciclopentadieno en el oligómero de éster resultante, uno en cada extremo del oligómero de éster. El R' en el diol y R'' en el ácido dicarboxílico están representados por grupos hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos de 1 a 20 átomos de carbono y n en el oligómero de éster es preferiblemente de 1 a 10.

FIG. 2. Dependiendo de la proporción relativa del diol y el ácido dicarboxílico en la mezcla de reacción usada en la formación del oligómero de éster a partir del aducto de ácido maleico-diciclopentadieno, se forma un oligómero de éster con un grupo funcional ácido (mostrado en la parte superior) o un oligómero de éster con un grupo funcional

hidroxilo (mostrado en el medio). Bajo ciertas condiciones experimentales que se describen en la memoria descriptiva, el oligómero de éster con un grupo funcional acrilato (mostrado en la parte inferior) se produce con la inclusión de diisocianato de isoforona y acrilato de 2-hidroxietilo en el medio de reacción.

FIG. 3. Preparación de oligómero de éster modificado con diciclopentadieno con un grupo funcional hidroxilo y oligómero de éster modificado con diciclopentadieno con un grupo funcional acrilato. En la primera etapa del procedimiento, un semiéster de ácido maleico - diciclopentadieno se hace reaccionar con trimetilolpropano para dar un oligómero de éster con un grupo funcional hidroxilo con un índice de hidroxilo muy alto (mostrado en la parte superior). En la siguiente etapa, el oligómero de éster con un grupo funcional hidroxilo de la primera etapa se hace reaccionar con diisocianato y acrilato para dar un diciclopentadieno modificado con un grupo funcional acrilato (mostrado en la parte inferior).

FIG. 4. Preparación de oligómero de éster que incorpora un resto nádico. Cuando el diciclopentadieno se somete a una temperatura elevada en el intervalo de 140°C - 180°C, sufre una reacción de degradación para dar ciclopentadieno que a su vez reacciona con anhídrido maleico a través de una reacción de Diels-Alder para dar anhídrido nádico. Con la nueva adicional de un diol y ácido dicarboxílico adicional, se forma un oligómero de éster. El R' en el diol y el R'' en el ácido dicarboxílico están representados por grupos hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos de 1 a 20 átomos de carbono y n en el oligómero de éster preferiblemente es de 1 a 10. El oligómero de éster resultante tiene un solo ácido nádico incorporado en el medio y los extremos terminales están representados por un grupo hidroxilo.

FIG. 5. Dependiendo de la proporción relativa del diol y el ácido dicarboxílico en la mezcla de reacción usada en la formación del oligómero de éster a partir de anhídrido maleico – anhídrido nádico, se forman bien un oligómero de éster con un grupo funcional ácido (mostrado en la parte superior) o bien un oligómero de éster con un grupo funcional hidroxilo (mostrado en el medio). Bajo ciertas condiciones experimentales que se describen en la memoria descriptiva, se produce oligómero de éster con un grupo funcional acrilato (mostrado en la parte inferior) con la inclusión de diisocianato de isoforona y acrilato de 2-hidroxietilo en el medio de reacción.

FIG. 6. Estructura del anhídrido metilnádico.

FIG. 7. Dependiendo de la proporción relativa del diol y el ácido dicarboxílico en la mezcla de reacción usada en la formación del oligómero de éster a partir de anhídrido málico - anhídrido metilnádico, se forman bien un oligómero de éster con un grupo funcional ácido (mostrado en la parte superior) o bien un oligómero de éster con un grupo funcional hidroxilo (mostrado en el medio). Bajo ciertas condiciones experimentales que se describen en la memoria descriptiva, se produce el oligómero de éster con un grupo funcional acrilato (mostrado en la parte inferior) con la inclusión de diisocianato de isoforona y acrilato de 2-hidroxietilo en el medio de reacción.

En el presente documento se divulgan métodos para producir resinas poliméricas insaturadas que son útiles para preparar formulaciones de revestimiento con excelentes propiedades de adherencia. Las formulaciones de revestimiento preparadas según la presente divulgación son adecuadas para estratificar una variedad de superficies y pueden curarse usando radiación ultravioleta o radiación de haz de electrones o energía térmica y tratamiento con peróxido. Las formulaciones de revestimiento con propiedades de adherencia mejoradas son adecuadas para su uso sobre sustratos con una tensión superficial inferior a 65 mN/m. La lista de sustratos con una tensión superficial inferior a 65 mN/m incluye poliolefinas, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), caucho de acrilonitrilo-butadieno-estireno y de estireno-butadieno.

Según se define en el presente documento, el término "resina polimérica" incluye tanto resina de poliéster como resina de poliuretano. Las resinas de poliéster útiles en la presente divulgación se preparan mezclando oligómeros de éster preparados según la presente divulgación con monómeros etilénicamente insaturados líquidos. La presente divulgación proporciona el procedimiento para preparar un número de oligómeros de éster útiles en la preparación de resinas de poliéster útiles en las aplicaciones de revestimiento. Ejemplos representativos de oligómeros de éster incluyen, sin limitación, oligómeros de éster modificados con diciclopentadieno, oligómeros de éster modificados con ácido nádico y oligómeros de éster modificados con ácido metilnádico que se pueden mezclar individualmente o en combinación con monómeros etilénicamente insaturados líquidos para dar resinas de poliéster que son útiles en las aplicaciones de revestimiento sobre una amplia gama de sustratos. Las formulaciones de resina de poliéster útiles en aplicaciones de revestimiento contienen además uno o más fotoiniciadores y se curan sobre el sustrato usando radiación ultravioleta o de haz de electrones. La formulación de resina de poliéster desarrollada para el curado usando radiación ultravioleta o de haz de electrones puede contener además ciertos iniciadores de peróxido para facilitar la reticulación química entre el oligómero de éster y los monómeros etilénicamente insaturados.

El término "oligómero de éster" según se define en el presente documento incluye los productos resultantes de la reacción que implica al menos un ácido carboxílico, un diol y uno de los reactivos seleccionados de un grupo que consiste en diciclopentadieno, anhídrido nádico y anhídrido metilnádico. La síntesis del oligómero de éster divulgada en el presente documento puede implicar opcionalmente el uso de diisocianato de isoforonona y acrilato de 2-hidroxietilo.

El ácido dicarboxílico usado en la preparación de la resina de poliéster puede ser saturado o insaturado. Cuando el ácido dicarboxílico usado en la preparación de resina de poliéster es ácido carboxílico saturado, el poliéster resultante se denomina poliéster saturado. Por otro lado, cuando el ácido carboxílico usado en la preparación de poliéster tiene un doble enlace insaturado, la resina de poliéster resultante se denomina resina de poliéster insaturado. Los ácidos carboxílicos adecuados para la preparación de una resina de poliéster según la presente divulgación se seleccionan de un grupo que consiste en ácido succínico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido cinámico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido citracónico, ácido sebácico, ácido málico, ácido itacónico, ácido mucónico, ácido cítrico, ácido aconítico, ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácido trimésico, ácido 2-butinodioico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico, ácido dicloroftálico , ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico o mezclas de los mismos. Se prefiere un ácido dicarboxílico saturado y/o insaturado biorrenovable tal como ácido succínico, ácido mucónico, ácido adípico, ácido cinámico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido cítrico o una mezcla de los mismos.

Los dioles adecuados para la preparación de una resina polimérica según la presente divulgación se seleccionan de un grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, alcohol bencílico, neopentilglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, ciclopentanodiol, ciclohexanodiol, dimetilolciclohexano, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, butanotriol, pentaeritritol, dipentaeritritol, ciclohexanotriol, o mezclas de los mismos. Se prefiere un alcohol dihidroxilado y/o trihidroxilado biorrenovable tal como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, isosorbida o una mezcla de los mismos.

Se han desarrollado biocatalizadores para fabricar un número de ácidos carboxílicos tales como ácido succínico, ácido mucónico, ácido láctico y ácido 3-hidroxipropiónico y un número de dioles tales como 1,3-propanodiol y butanol usando materias primas biológicas tales como glucosa, glicerol y sacarosa. Estos productos químicos especiales derivados de materiales biológicos se denominan en el presente documento de base biológica y son adecuados para su uso en un número de las industrias químicas y de los polímeros para desarrollar materiales con propiedades deseables. Estos materiales tienen propiedades cercanas a los materiales derivados de materias primas petroquímicas y así estas materias primas de base biológica podrían usarse para evitar la dependencia de los combustibles fósiles. Los ejemplos representativos proporcionados en el presente documento implican el uso de productos químicos especiales de base biológica tales como 1,3-propanodiol y ácido succínico en la preparación de materiales de revestimiento con propiedades de curado mejoradas. Dado que no existe ninguna diferencia química distinta de la relación C14/C12 entre el 1,3-propanodiol y el ácido succínico derivados de materiales biológicos renovables y los mismos productos químicos derivados de materias primas petroquímicas, el método de fabricación de formulaciones de revestimiento divulgado en el presente documento se puede poner en práctica usando bien el 1,3-propanodiol y el ácido succínico derivados de materiales biológicos renovables o bien el 1,3-propanodiol y el ácido succínico derivados de materias primas petroquímicas. Es deseable usar 1,3-propanodiol y ácido succínico obtenidos de materias primas biológicas renovables para lograr los objetivos de sostenibilidad de la industria química.

En un aspecto, se usa diciclopentadieno para modificar los oligómeros de éster para impartir características de secado al aire, propiedades de perfil plano, alta distorsión térmica, excelente rendimiento ante la intemperie y mayor dispersión de la carga en la resina de poliéster resultante. Al usar diciclopentadieno con el fin de modificar oligómeros de éster, se siguen las siguientes etapas. Se cargan diciclopentadieno y agua en un reactor y se eleva la temperatura hasta 80°C, seguido de la adición de anhídrido maleico y se eleva la temperatura hasta 125°C para permitir la formación del semiéster de ácido maleico-diciclopentadieno, que también se denomina aducto de ácido maleico-diciclopentadieno. Una vez que se forma el ácido maleico-diciclopentadieno, se añaden un diol adecuado y ácido carboxílico adicional y la temperatura del recipiente se aumenta hasta 205°C para iniciar la síntesis del oligómero de éster. La reacción se mantiene a 205°C hasta que se logra un índice de acidez deseable para el éster oligomérico resultante (Figura 1).

El anhídrido maleico y el diciclopentadieno útiles en la presente divulgación se derivan de materias primas petroquímicas. El ácido succínico útil en la presente divulgación se deriva de recursos biológicos renovables a través de fermentación microbiana o de materia prima petroquímica a través de conversión bien química o bien biológica. El 1,3-propanodiol útil en la presente divulgación se deriva bien de recursos biológicos renovables a través de fermentación microbiana o bien de materia prima petroquímica a través de conversión química o biológica. Según se define en el presente documento, el material biológico renovable incluye cualquier materia prima derivada de materiales vegetales en oposición a los materiales derivados de materias primas petroquímicas. El término "material biológico renovable" también se usa indistintamente con el término "biomasa". El término "biomasa", según se usa en el presente documento, se refiere a carbohidratos, azúcares, glicerol y materiales lignocelulósicos derivados de recursos vegetales renovables que pueden usarse en la producción fermentativa de ácido succínico o 1,3-propanodiol.

Por medio del uso de diferentes proporciones de aducto de ácido maleico-diciclopentadieno, ácido carboxílico y diol, es posible sintetizar oligómeros de éster modificados con diciclopentadieno con una composición específica y con un grupo funcional específico. Por medio del mantenimiento de una relación baja entre la concentración de aducto de ácido maleico-diciclopentadieno y la concentración combinada de ácido dicarboxílico y diol, es posible sintetizar diferentes tipos de oligómeros de éster modificados con diciclopentadieno (Figura 2).

En un tipo de oligómero de éster modificado con diciclopentadieno, hay dos aductos de ácido maleico-diciclopentadieno, uno en cada extremo del oligómero de éster resultante. Además, por medio de manipulación de la concentración relativa de ácido dicarboxílico y diol en la mezcla de reacción, es posible controlar la longitud relativa

de la unidad de poliéster entre los dos aductos de ácido maleico y diciclopentadieno. Así, en un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno, el número de unidades repetitivas con enlaces éster entre los dos aductos de ácido maleico-diciclopentadieno puede variar de 1 a 10.

En el segundo tipo de oligómero de éster modificado con diciclopentadieno, sólo hay un aducto de ácido maleico - diciclopentadieno por molécula. En este tipo de oligómero de éster modificado con diciclopentadieno con un aducto de ácido maleico-diciclopentadieno en una molécula, es posible además introducir un grupo funcional específico en el otro extremo de la molécula (Figura 2). En un aspecto, es posible tener un grupo funcional hidroxilo en el extremo del oligómero de éster modificado con diciclopentadieno por medio del uso de una proporción superior de diol a ácido carboxílico en la mezcla de reacción. En otro aspecto, es posible tener un grupo funcional ácido carboxílico en el extremo del oligómero de éster modificado con diciclopentadieno mediante el uso de una proporción superior de ácido carboxílico a diol en la mezcla de reacción.

En el presente documento también se describe un procedimiento para introducir un grupo funcional acrilato en el extremo del oligómero de éster modificado con diciclopentadieno. En la primera etapa de este procedimiento para introducir un grupo funcional acrilato en el extremo del oligómero de éster modificado con diciclopentadieno, se sintetiza un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno con un grupo funcional hidroxilo y que tiene un índice de hidroxilo superior a 100. En la segunda etapa de la preparación de un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno con un grupo funcional acrilato, el oligómero de éster procedente de la primera etapa se hace reaccionar con diisocianato de isoforona y acrilato de 2-hidroxietilo en una reacción en dos etapas para obtener oligómero de éster modificado con diciclopentadieno con un grupo funcional acrilato según se muestra en la Figura 2.

En el presente documento se describe un procedimiento para producir oligómero de éster modificado con diciclopentadieno con un grupo funcional hidroxilo y oligómero de éster modificado con diciclopentadieno con un grupo funcional acrilato. En la primera etapa de este procedimiento, un semiéster de ácido maleico - diciclopentadieno se hace reaccionar con trimetilolpropano para dar un oligómero de éster con un grupo funcional hidroxilo con un índice de hidroxilo muy alto (mostrado en la parte superior de la Figura 3). El producto de la primera etapa de la reacción se denomina oligómero de éster modificado con diciclopentadieno trifuncional. En la siguiente etapa, el oligómero de éster con un grupo funcional hidroxilo procedente de la primera etapa se hace reaccionar con diisocianato de isoforona y acrilato de 2-hidroxietilo para dar un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno con un grupo funcional acrilato (mostrado en la parte inferior de la Figura 3). El producto procedente de la segunda etapa de la reacción se denomina oligómero de éster modificado con diciclopentadieno trifuncional con un grupo funcional acrilato de uretano.

Se puede usar ciclopentadieno en lugar de diciclopentadieno para producir un oligómero de éster modificado. El diciclopentadieno a temperatura elevada en el intervalo de 140°C a 180°C se degrada y da como resultado la formación de ciclopentadieno. Es posible producir ciclopentadieno *in situ* a partir de diciclopentadieno elevando la temperatura hasta un intervalo de 140°C a 180°C. El ciclopentadieno se puede adquirir de un proveedor comercial. El ciclopentadieno y el anhídrido maleico se someterán a una reacción de Diels-Alder para dar un anhídrido nádico según se muestra en la Figura 4. El anhídrido nádico se puede incorporar en la cadena principal de un oligómero de éster según se muestra nuevamente en la Figura 4.

Según se ilustra en la Figura 5, también es posible preparar oligómeros de éster modificados con ácido nádico con diferentes grupos funcionales. Es posible tener un grupo funcional hidroxilo en el extremo del oligómero de éster modificado con ácido nádico mediante el uso de una relación superior de diol a ácido carboxílico en la mezcla de reacción. Es posible tener un grupo funcional ácido carboxílico en el extremo del oligómero de éster modificado con ácido nádico mediante el uso de una relación superior de ácido carboxílico a diol en la mezcla de reacción.

También se describe en el presente documento un procedimiento para introducir un grupo funcional acrilato en el extremo del oligómero de éster modificado con ácido nádico (Figura 5). En la primera etapa de este procedimiento para introducir un grupo funcional acrilato en el extremo del oligómero de éster modificado con ácido nádico, se sintetiza un oligómero de éster modificado con ácido nádico con un grupo funcional hidroxilo. En la segunda etapa de la preparación de un oligómero de éster modificado con ácido nádico con un grupo funcional acrilato, el oligómero de éster procedente de la primera etapa se hace reaccionar con diisocianato de isoforona y acrilato de 2-hidroxietilo para obtener un oligómero de éster modificado con ácido nádico con un grupo funcional acrilato según se muestra en la Figura 5.

Puede usarse un derivado de ciclopentadieno para modificar los oligómeros de éster. El ciclopentadieno se puede metilar para dar metilciclopentadieno que se hace reaccionar con ácido maleico en una reacción de Diels-Alder para producir anhídrido metilnádico según se muestra en la Figura 6, que se puede incorporar en la cadena principal de un oligómero de éster para dar un oligómero de éster modificado según se muestra en la Figura 7. Alternativamente, el anhídrido metilnádico se deriva de anhídrido nádico mediante una reacción de metilación.

El anhídrido metilnádico puede usarse como materia prima para producir un oligómero de éster modificado con ácido metilnádico que soporta hidroxilo a través de la ruta de síntesis de poliéster usando un glicol y un diácido según se muestra en la Figura 7. Mediante la alteración de la relación de diol y ácido carboxílico en la reacción que conduce a la síntesis del oligómero de éster, se puede sintetizar un oligómero de éster modificado de ácido metilnádico con grupos funcionales ácidos en ambos extremos.

También se describe en el presente documento un procedimiento para introducir un grupo funcional acrilato en el extremo del oligómero de éster modificado con ácido metilnádico (Figura 7). En la primera etapa de este procedimiento para introducir un grupo funcional acrilato en el extremo del oligómero de éster modificado con ácido metilnádico, se sintetiza un oligómero de éster modificado con ácido metilnádico con un grupo funcional hidroxilo. En la segunda etapa de la preparación de un oligómero de éster modificado con ácido metilnádico con un grupo funcional acrilato, el oligómero de éster procedente de la primera etapa se hace reaccionar con diisocianato y acrilato para obtener un oligómero de éster modificado con ácido metilnádico con un grupo funcional acrilato según se muestra en la Figura 7.

El aducto de ácido maleico-diciclopentadieno, el anhídrido nádico y el anhídrido metilnádico inician la formación de oligómero en presencia de una cantidad apropiada de un diol y un ácido dicarboxílico incluso en ausencia de catalizador de polimerización. La presencia de catalizadores metálicos, tales como catalizadores de níquel y estaño, mejoraría la reacción de polimerización.

Cualquiera de los oligómeros de éster modificados preparados según la presente divulgación se formula bien solo o bien en cualquier combinación deseable con al menos un monómero diluyente, un epoxiacrilato o un acrilato de uretano y un fotoiniciador para dar una resina de poliéster curable con radiación ultravioleta o de haz de electrones para aplicaciones de revestimiento. Por ejemplo, una formulación de resina de poliéster puede basarse en un único oligómero de éster modificado, tal como el oligómero de éster modificado con diciclopentadieno o el oligómero de éster modificado con ácido nádico o el oligómero de éster modificado con ácido metilnádico. Alternativamente, el oligómero de éster modificado con diciclopentadieno se puede combinar con oligómero de éster modificado con ácido nádico u oligómero modificado con ácido metilnádico en diferente proporción para producir una resina de poliéster. En otro aspecto, los tres oligómeros de éster modificados descritos en el presente documento se pueden combinar en una proporción específica para producir una resina de poliéster útil en aplicaciones de revestimiento. La lista de monómeros diluyentes adecuados para formular una resina de poliéster para una aplicación de revestimiento incluye estireno, p-viniltolueno, α-metilestireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, ftalato de dialilo y cianurato de trialilo, además de cualquier número de monómeros similares que contengan insaturación vinílica. Además, existen al menos 50 monómeros de acrilato y metacrilato disponibles comercialmente y uno cualquiera de ellos es adecuado para su uso en la presente divulgación. Ejemplos representativos de monómeros de acrilato y metacrilato disponibles comercialmente incluyen, entre otros, MIRAMER M4004, POLYESTER ACRYLATE 03-849, GENOMER* 2252/TP20, trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de isobornilo (IBOA).

Las resinas de poliéster preparadas según la presente divulgación para aplicaciones de revestimiento se aplican sobre el sustrato y se someten a curado. En general, el curado se consigue utilizando un iniciador de radicales y un promotor. Hay disponible una amplia variedad de iniciadores para curar resinas de poliéster. Un número de peróxidos, incluyendo peróxidos de cetona (peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona), hidroperóxidos (peróxido de cumeno), peróxidos de diacilo (peróxidos de dibenzoílo), peróxidos de dialquilo (peróxido de dicumilo, peróxido de terc-butilcumilo), perésteres de alquilo (peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-amilo, peroxibenzoato de terc-hexilo) y percabonatos (peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo)) son adecuados para curar las resinas de poliéster de la presente divulgación. Estos agentes de curado de peróxido se pueden usar solos o en combinación. Un experto en la técnica podrá usar los agentes de curado en una combinación deseable.

En general, los revestimientos de resinas de poliéster insaturado se curan con fotoiniciadores fotosensibles. La lista de fotoiniciadores comunes incluye éter metílico de benzoína, 2,2-dimetoxi-fenilacetofenona, 2-hidroxi-2-metilfenilpropan-1-ona, α-hidroxi-acetofenona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4,-trimetilpentilfosfato, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y óxido de bis(2,6-diclorobenzoil)-(4-propilfenil)fosfina. Los fotoiniciadores se pueden usar solos o en combinación con iniciadores de peróxido. Un experto en la técnica podrá usar los fotoiniciadores fotosensibles en una combinación deseable.

Las muestras curadas se pueden evaluar usando las técnicas bien conocidas en la técnica. Aunque el grado de curado se mide fácilmente a través de ciertos métodos cualitativos tales como el arañazo con la uña o la integridad de la película después del giro del pulgar, es posible un número de medidas cuantitativas de la eficacia del curado. Por ejemplo, la medición de la desaparición de los enlaces C=C de acrilato a 1636 cm^{-1} usando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es el criterio de referencia para evaluar la eficacia del curado. Además, se puede seguir un número de otros ensayos cuantitativos tales como adherencia de trama cruzada, flexibilidad, adherencia, dureza y resistencia a los impactos según se establece en la Sección experimental para cuantificar la eficacia de curado y la idoneidad de las resinas de poliéster modificadas divulgadas en el presente documento para aplicaciones de revestimiento.

Sección experimental

Comentarios generales

Determinación del índice de acidez para oligómeros de éster: El índice de acidez de oligómeros de éster se determinó usando el siguiente protocolo. Se pesaron aproximadamente 1,00 - 2,00 gramos de muestra en un matraz Erlenmeyer y se añadieron aproximadamente 75 mililitros de tolueno. La solución se agitó hasta que la muestra se disolvía por completo. La solución resultante se valoró inmediatamente con una solución de hidróxido de potasio 0,1 N en presencia de un colorante indicador de pH tal como fenolftaleína. La cantidad de solución de hidróxido de potasio 0,1 N necesaria para alcanzar un punto final rosado se registró en mililitros y el índice de acidez de la muestra se determinó usando la siguiente ecuación: Índice de acidez = [v x N x 56,1] / peso de la muestra, donde v es el volumen de la solución de hidróxido de potasio usada y N es la normalidad de la solución de hidróxido de potasio usada.

Determinación del índice de hidroxilo de oligómeros de éster: El índice de hidroxilo de oligómeros de éster se determina usando el siguiente protocolo. Se disuelve 1,0 gramo de dimetilaminopiridina en 85 ml de tolueno en un matraz Erlenmeyer seguido de la adición de 15 ml de anhídrido acético. Esta solución se denomina solución de DMAP y es estable sólo durante tres horas después de la preparación. En otro matraz, se añaden 40 ml de dibutilamina a 500 ml de tolueno y la solución resultante se denomina solución de DBA. Para determinar el índice de hidroxilo, se añaden de 0,5 a 1,0 gramos de muestra de ensayo a 50 ml de tolueno en un matraz Erlenmeyer con tapón de vidrio de 250 ml y se colocan sobre una placa calentadora agitadora hasta que la muestra de ensayo se disuelva por completo. Una vez que la muestra se disuelve completamente, se añaden 5 ml de solución de DMAP y el matraz se coloca en un horno a 60°C durante exactamente 15 minutos, seguido de la adición de 20 ml de solución de DBA mientras se agita para dar una "solución de muestra". Se sigue un procedimiento similar para preparar una "solución en blanco" en la que no se añade muestra de ensayo. A las soluciones de "muestra" y "en blanco" se les añaden 2 gotas de indicador azul de bromofenol, seguido de una valoración con HCl 0,5 N hasta que el color púrpura de la solución se convierta en un punto final amarillo brillante. El volumen total de ácido clorhídrico 0,5 N añadido para alcanzar el punto final se anota en la valoración para la "solución de muestra" y la "solución en blanco". El índice de hidroxilo de la muestra de ensayo se calcula usando la siguiente fórmula: Índice de hidroxilo = [(volumen de ácido clorhídrico 0,5 N añadido a la "solución en blanco" - volumen de ácido clorhídrico 0,5 N añadido a la "solución de muestra") x 28,05] / peso de la muestra.

Determinación del porcentaje de isocianato: El porcentaje de isocianato se determina usando el siguiente protocolo. En un matraz, se añaden 40 ml de dibutilamina a 500 ml de tolueno y la solución resultante se denomina solución de DBA. Para determinar el porcentaje de isocianato, se añaden 1,0 - 3,0 gramos de muestra de ensayo a 50 ml de tolueno en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y se colocan en una placa de agitación hasta que la muestra de ensayo se disuelva completamente. Una vez que la muestra está completamente disuelta, se añaden 2 gotas de indicador azul de bromofenol seguido de valoración con ácido clorhídrico 0,5 N en isopropanol hasta que el color púrpura de la solución se convierta en un punto final amarillo brillante. Se prepara y valora de la misma manera un "blanco" que contiene sólo 50 ml de tolueno y el indicador azul de bromofenol. Se anotan los volúmenes totales de ácido clorhídrico 0,5 N añadidos para alcanzar el punto final para las soluciones tanto "en blanco" como de "muestra". El porcentaje de isocianato de la muestra de ensayo se calcula usando la siguiente fórmula: Porcentaje de isocianato = [(volumen de ácido clorhídrico 0,5 N añadido al "blanco" - volumen de ácido clorhídrico 0,5 N añadido a la "muestra") x 2,101] / muestra peso.

Ensayo de adherencia de trama cruzada: Para superficies duras, se realizó un ensayo de adherencia de trama cruzada según las normas ASTM D3359.

Identificación de 1,3-propanodiol y ácido succínico de base biológica: El ácido succínico y el 1,3-propanodiol de base biológica fabricados según la presente divulgación se pueden distinguir del ácido succínico y el 1,3-propanodiol fabricados siguiendo los métodos tradicionales que implican materias primas petrolíferas en función de su contenido de carbono 14 siguiendo el método ASTM-D6866 proporcionado por American Society of Testing and Materials. La radiación cósmica produce ^{14}C ("radiocarbono") en la estratosfera mediante el bombardeo de nitrógeno con neutrones. Los átomos de ^{14}C se combinan con el átomo de oxígeno en la atmósfera para formar $^{14}CO_2$ pesado, que, excepto en la desintegración radiactiva, es indistinguible del dióxido de carbono normal. La concentración de CO_2 y la relación $^{14}C/^{12}C$ son homogéneas en todo el mundo y, debido a que es usado por las plantas, la biomasa retiene la relación $^{14}C/^{12}C$, mientras que el contenido de ^{14}C en los materiales fósiles, originalmente derivados de la conversión de energía fotosintética, se ha desintegrado debido a su corto período de desintegración de 5730 años. Mediante el análisis de la relación de ^{14}C a ^{12}C, es posible determinar la relación de carbono derivado de combustibles fósiles a carbono derivado de la biomasa. La Publicación de Solicitud de Patente Internacional Nº WO2009/155085 A2 y la Patente de EE. UU. Nº 6.428.767 proporcionan detalles sobre el uso del método ASTM-D6866 para determinar el porcentaje de contenido de carbono derivado de la biomasa en una composición química. Detalles relacionados con la datación por carbono se divulgan en la Patente de EE. UU. Nº 6.428.767. Una nota de solicitud de Perkin Elmer titulada "Differenciation between Fossil and Biofuels by Liquid Scintillation Beta Spectrometry – Direct Method" proporciona detalles sobre los métodos que implican la norma ASTM D6866.

Muestras comerciales usadas en los ejemplos comparativos: En los experimentos destinados a comparar el rendimiento de adherencia de la resina de poliéster preparada en el presente documento con los materiales de revestimiento

disponibles comercialmente, se usaron las cuatro muestras siguientes. (1) MYR 113-43, una resina de poliéster modificada con diciclopentadieno preparada en el presente documento. (2) Oligómero Dystar DCPD (Dystar LP, Reidsville, NC.); Dystar DCPD contiene diciclopentadieno, anhídrido maleico, dietilenglicol y etilenglicol. (3) GENOMER*2252/TP20 de Rahn USA Corp. Es epoxiacrilato de bisfenol A en TPGDA (diacrilato de tripropilenglicol) al 20%. Es una resina para tintas, revestimientos y adhesivos curables por radicales. Este producto es usado en las siguientes aplicaciones: tintas y barnices para pantallas; tintas y barnices flexográficos; tintas tipográficas; revestimientos para tableros y plásticos; revestimientos para madera; y adhesivos. (4) Polyester Acrylate 03-849 de Rahn USA Corp. Es una resina de poliesteracrilato para tintas, revestimientos y adhesivos curables por radicales. El producto proporciona una buena adherencia sobre diversos sustratos tales como PVC, poliolefina, poliéster y poliestireno. Se recomienda su uso en tintas y barnices de impresión, barnices de sobreimpresión, revestimientos para plásticos y revestimientos para madera e industriales. MYR 113-43 se curó usando irradiación UV como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 1 (ejemplo de referencia)

Preparación de los Lotes 1 a 23 de oligómero de éster modificado con diciclopentadieno

Las fuentes de los reactivos en la preparación de los Lotes 1 a 23 de oligómero modificado con diciclopentadieno eran las siguientes: diciclopentadieno - Sigma Aldrich; anhídrido maleico: Sigma Aldrich; 1,3-propanodiol de base biológica: DuPont (Susterra), ácido succínico de base petrolífera: Kawasaki; ácido succínico de base biológica: Myriant (LP140720-11, LP150429-2 y LP151202-2); Cardura E10P — Momentive; trimetilolpropano - Alfa Aesar; y Pripol 1010-LQ (GD) — Croda.

El Lote 1 (MYR 093-62) se preparó añadiendo 107,72 gramos de diciclopentadieno a 15,40 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 79,89 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 100,78 gramos de 1,3-propanodiol y 96,21 gramos de ácido succínico de base petrolífera y se calentaron gradualmente hasta 205°C. Después de mantener la solución a 205°C durante 90 minutos, la solución se dividió en dos mitades y a una mitad se añadieron 26 gramos de éster glicidílico de ácido versático Cardura E10P (Momentive) para lograr una resistencia química mejorada. El índice de acidez para la porción sin adición de Cardura era 25,02 y el índice de acidez para la porción que contenía Cardura era 9,7.

El Lote 2 (MYR 093-66) se preparó añadiendo 190,4 gramos de diciclopentadieno a 15,64 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 81,14 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 94,4 gramos de 1,3-propanodiol, 85,50 gramos de ácido succínico de base petrolífera, 13,88 gramos de trimetilolpropano y 59,21 gramos de Pripol 1010=LQ (GD) y se calentaron gradualmente hasta 205ºC. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 22,85. Se añadió Pripol para aumentar la flexibilidad pero el peso molecular del oligómero era demasiado alto y la reactividad era demasiado baja.

El Lote 3 (MYR 093-69) se preparó añadiendo 106,17 gramos de diciclopentadieno a 15,18 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 78,74 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 91,65 gramos de 1,3-propanodiol, 94,83 gramos de ácido succínico de base petrolífera y 13,47 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 24,1. Se añadió trimetilolpropano para aumentar la funcionalidad pero el peso molecular del oligómero era demasiado alto y la reactividad demasiado baja.

El Lote 4 (MYR 113-3) se preparó añadiendo 107,46 gramos de diciclopentadieno a 15,98 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 79,84 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 92,6 gramos de 1,3-propanodiol, 95,52 gramos de ácido succínico de base biológica y 14,06 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 21,3.

El Lote 5 (MYR 113-14) se preparó añadiendo 663,5 gramos de diciclopentadieno a 94,8 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 492,1 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 572,78 gramos de 1,3-propanodiol, 592,62 gramos de ácido succínico de base petrolífera y 84,2 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 22,4. Esto es una ampliación del Lote 3.

El Lote 6 (MYR 113-16) se preparó añadiendo 663,48 gramos de diciclopentadieno a 94,85 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 492,1 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 572,78 gramos de 1,3-propanodiol, 592,62

gramos de ácido succínico de base petrolífera y 84,16 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205ºC. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 22,7. Esto es una repetición del Lote 5, la ampliación del Lote 3.

El Lote 7 (MYR 113-18) se preparó añadiendo 663,48 gramos de diciclopentadieno a 94,85 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 492,1 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 572,78 gramos de 1,3-propanodiol, 592,62 gramos de ácido succínico de base petrolífera y 84,16 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 29,5. Esto es una repetición del Lote 5, la ampliación del Lote 3.

El Lote 8 (MYR 113-20) se preparó añadiendo 663,48 gramos de diciclopentadieno a 94,85 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 492,10 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 572,78 gramos de 1,3-propanodol, 592,78 gramos de ácido succínico de base biológica y 84,16 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación de oligómero final era 24,0. Esto es una ampliación del Lote 4.

El Lote 9 (MYR 113-22) se preparó añadiendo 176,52 gramos de diciclopentadieno a 25,23 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 130,92 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 67,32 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final era 24,4. No se añadieron 1,3-propanodiol ni ácido succínico. El producto resultante era sólido a temperatura ambiente.

El Lote 10 (MYR 113-24) se preparó añadiendo 135,33 g de diciclopentadieno a 19,35 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 100,38 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 60,44 gramos de ácido succínico de base biológica y 84,51 gramos de 1,3-propanodiol y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final era 22,5.

El Lote 11 (MYR 113-43) se preparó añadiendo 845,5 gramos de diciclopentadieno a 120,87 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 627,1 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 486,03 gramos de 1,3-propanodiol, 377,6 gramos de ácido succínico de base biológica y 42,9 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 24,7.

En una preparación representativa del material del Lote 11, se cargaron 845,5 gramos de diciclopentadieno y 120,87 gramos de agua en un matraz de fondo redondo de 3 litros. La agitación de los componentes del matraz se inició bajo una capa de nitrógeno y el contenido se calentó lentamente hasta alcanzar una temperatura de 80°C. Después de alcanzar 80°C, se añadieron lentamente a la mezcla 627,10 gramos de anhídrido maleico mientras se mantenía la temperatura por debajo de 125°C. Después de la adición completa de anhídrido maleico, la temperatura se elevó hasta 125°C y se mantuvo a esa temperatura durante 2 horas. Al final de 2 horas de incubación, se añadieron de una vez 486,03 gramos de 1,3-propanodiol de DuPont Tata and Lyle (Susterra™), 42,90 gramos de trimetilolpropano (TMP) y 377,60 gramos de ácido succínico biológico de Myriant y el calentamiento se aumentó hasta 205°C y el recipiente de reacción se mantuvo a esa temperatura hasta que el índice de acidez del contenido dentro del matraz de vidrio alcanzaba un índice de acidez en el intervalo de 22-28.

El Lote 12 (MYR 113-58) se preparó añadiendo 1.010 gramos de diciclopentadieno a 44 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 747 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 619 gramos de 1,3-propanodiol y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final era 5,63. Esta preparación contenía un grupo funcional OH adecuado para la síntesis de uretano.

El Lote 13 (MYR 113-68) se preparó añadiendo 847 gramos de diciclopentadieno a 121 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando la mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 627,10 gramos de anhídrido maleico a la solución acuosa de diciclopentadieno y agua bajo nitrógeno y se mantuvieron a 125°C durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 486,03 gramos de 1,3-propanodiol, 377,6 gramos de ácido succínico de base biológica y 42,90 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 24,7. Esto es una repetición del Lote 11.

El Lote 14 (MYR 160-3) se preparó añadiendo 140,28 gramos de diciclopentadieno a 20,05 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando esta mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 104,04 gramos de anhídrido

maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 69 gramos de etilenglicol, 63 gramos de ácido succínico de base biológica y 7,12 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 24,1.

El Lote 15 (MYR 113-178) se preparó añadiendo 125,6 gramos de diciclopentadieno a 17,96 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando esta mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 93,16 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 100,82 gramos de dietilenglicol, 56,09 gramos de ácido succínico de base biológica y 6,37 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 24,9.

El Lote 16 (MYR 159-13) se preparó añadiendo 132,8 gramos de diciclopentadieno a 18,7 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando esta mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 103 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 90 gramos de 1,4-butanodiol, 59 gramos de ácido succínico de base biológica y 6,6 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 25,0.

El Lote 17 (MYR 113-181) se preparó añadiendo 135 gramos de diciclopentadieno a 18,67 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando esta mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 96,86 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 79 gramos de 1,3-propanodiol, 73,3 gramos de ácido adípico y 6,63 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 25,5.

El Lote 18 (MYR 160-33) se preparó añadiendo 157 gramos de diciclopentadieno a 23 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando esta mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 116 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 105,6 gramos de trimetilolpropano y se calentaron gradualmente hasta 210°C. Cuando el índice de acidez caía hasta 8,5, la temperatura se fijaba en 130°C y se añadían 15,3 gramos de Cardura E10P. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 1,553 y el índice de hidroxilo final era 144,2.

El Lote 19 (MYR 160-61) se preparó premezclando 197 gramos de MYR 160-33 con 157,5 gramos de diacrilato de hexanodiol y calentando para mezclar a fondo. Se cargaron 106,9 gramos de diisocianato de isoforona, 0,175 gramos de hidroxitolueno butilado, 0,175 gramos de toluhidroquinona y 0,10 gramos de dilaurato de dibutilestaño en un recipiente de reacción y se calentaron bajo aire a 70ºC. Se cargaron 56 gramos de acrilato de 2-hidroxietilo en un embudo de adición sobre el recipiente de reacción. Cuando el diisocianato de isoforona alcanzaba 70°C, se añadía gota a gota el acrilato de 2-hidroxietilo para controlar la exoterma por debajo de 80°C. Una vez completada la adición de acrilato de 2-hidroxietilo, la reacción se agitó durante 5 minutos, antes de añadir 338 gramos de MYR 160-33 y diacrilato de hexanodiol premezclados. La temperatura se aumentó gradualmente hasta un máximo de 70°C hasta que el porcentaje de isocianato caía por debajo de 0,1%.

El Lote 20 (MYR 113-83) se preparó añadiendo 740 gramos de diciclopentadieno a 107 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando esta mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 550 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 465 gramos de 1,3-propanodiol y 660 gramos de ácido succínico de base biológica y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación final de oligómero era 115,7.

El Lote 21 (MYR 113-159) se preparó añadiendo 1.008 gramos de diciclopentadieno a 145 gramos de agua en una atmósfera de nitrógeno y calentando esta mezcla hasta 80°C. Se añadieron gradualmente 748 gramos de anhídrido maleico a la mezcla de diciclopentadieno y agua en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvieron a 125ºC durante 2 horas. Al final de la incubación a 125°C durante dos horas, se añadieron 617 gramos de 1,3-propanodiol y se calentaron gradualmente hasta 205°C. El índice de acidez de la preparación de oligómero final era 3,2.

El Lote 22 (MYR 160-12) se preparó premezclando 408,8 gramos de MYR 113-159 con 89,3 gramos de diacrilato de hexanodiol y calentando para mezclar a fondo. Se cargaron 246,8 gramos de diisocianato de isoforona, 0,215 gramos de hidroxitolueno butilado, 0,215 gramos de toluhidroquinona y 0,17 gramos de dilaurato de dibutilestaño en un recipiente de reacción y se calentaron bajo aire a 70°C. Se cargaron 129,3 gramos de acrilato de 2-hidroxietilo en un embudo de adición sobre el recipiente de reacción. Cuando el diisocianato de isoforona alcanzaba 70°C, se añadía gota a gota el acrilato de 2-hidroxietilo para controlar la exoterma por debajo de 80°C. Una vez completada la adición de acrilato de 2-hidroxietilo, la reacción se agitó durante 5 minutos, antes de añadir 474 gramos de MYR 113-159 y diacrilato de hexanodiol premezclados. La temperatura se aumentó gradualmente hasta un máximo de 70°C hasta que el porcentaje de isocianato caía por debajo de 0,1%.

El Lote 23 (MYR 160-8) se preparó premezclando 377 gramos de MYR 113-159 con 84 gramos de dimetacrilato de dietilenglicol y calentando para mezclar a fondo. Se cargaron 228 gramos de diisocianato de isoforona, 0,20 gramos de hidroxitolueno butilado, 0,20 gramos de toluhidroquinona y 0,16 gramos de dilaurato de dibutilestaño en un recipiente de reacción y se calentaron bajo aire a 70ºC. Se cargaron 133,3 gramos de metacrilato de 2-hidroxietilo en un embudo de adición sobre el recipiente de reacción. Cuando el diisocianato de isoforona alcanzaba 70°C, se añadía gota a gota el acrilato de 2-hidroxietilo para controlar la exoterma por debajo de 80°C. Una vez completada la adición de acrilato de 2-hidroxietilo, la reacción se agitó durante 5 minutos, antes de añadir 474 gramos de MYR 113-159 y dimetacrilato de dietilenglicol premezclados. La temperatura se aumentó gradualmente hasta un máximo de 70°C hasta que el porcentaje de isocianato caía por debajo del 0,1%.

Ejemplo 2 (ejemplo de referencia)

Preparación de oligómero de éster modificado con ácido nádico

En una preparación representativa de oligómero de éster modificado con ácido nádico, se añadieron de una vez 272 gramos de anhídrido metilnádico (Sigma Co.), 356 gramos de 1,3-propanodiol de DuPont Tata and Lyle (Susterra™), 180,2 gramos de ácido succínico biológico de Myriant a un matraz de fondo redondo de 1 l y la temperatura se aumentó hasta 205 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta que se obtenía un índice de acidez de alrededor de 25. A continuación, se añaden 0,2 gramos de catalizador de organoestaño Reaxis C256 (Reaxis) y la temperatura se mantiene a 205°C hasta que se obtiene un índice de acidez deseable. El suministro comercial de anhídrido metilnádico se puede sustituir por anhídrido nádico.

En otro aspecto de este ejemplo, el anhídrido nádico se produce dentro del matraz de fondo redondo de 3 l a partir de diciclopentadieno de la siguiente manera. Se añadieron de una vez 845,5 gramos de diciclopentadieno, 120,87 gramos de agua, 627,10 gramos de anhídrido de ácido maleico, 486,03 gramos de 1,3-propanodiol de DuPont Tata and Lyle (Susterra™), 42,90 gramos de trimetilolpropano (TMP) y 377,60 gramos de ácido succínico biológico de Myriant a un matraz de fondo redondo de 3 l y se aumentó la temperatura hasta 205°C y se mantuvo a esa temperatura hasta que se alcanzaba el índice de acidez deseado.

Ejemplo 3 (ejemplo de referencia)

Curado por UV del oligómero de éster modificado con diciclopentadieno MYR 113-43

Se realizaron experimentos de rendimiento de adherencia sobre el oligómero de éster MYR 113-43 frente a dos patrones de ensayo de oligómeros basados en acrilato comerciales, a saber, GENOMER 2252/TP20 y Polyester Acrylate 03-849 (ambos de Rahn, EE. UU. de A.) y un oligómero que contiene DCPD, a saber, Dystar DCPD (Dystar, LP, Reidsville, NC, EE. UU. de A.). Dystar DCPD contiene diciclopentadieno, anhídrido maleico, dietilenglicol y etilenglicol. Se prepararon formulaciones apropiadas según se describe en los Ejemplos Comparativos 1 - 5 posteriores y se equilibraron durante 24 horas. A continuación, cada mezcla se aplicó a la parte superior de una tira rectangular de sustrato pegada con cinta adhesiva sobre una hoja de papel. A continuación, el revestimiento aplicado se estiró con una varilla de Meyer 3 para obtener un espesor de revestimiento uniforme. La pieza estirada se curó usando una unidad UV (equipo de Sugarman) con una lámpara de mercurio de presión media a una intensidad de 250-500 WPI. La energía de curado se midió usando un radiómetro. Las muestras se pasaron a través de la unidad UV a una velocidad de paso de 30,48 metros por minuto (100 pies por minuto). Cada superficie revestida se hizo pasar tres veces. Se realizó un ensayo de adherencia de la cinta según las normas ASTM. Para sustratos flexibles y cortables, tales como una película, era un ensayo de adherencia directa sin trama cruzada. Para superficies duras, se realizó un ensayo de adherencia con trama cruzada según la norma ASTM D3359.

Ejemplo comparativo 1

En este experimento, se formularon 35 gramos de cada uno de los cuatro oligómeros de éster diferentes, a saber, MYR 113-43, oligómero Dystar DCPD, GENOMER* 2252/TP20 y Polyester Acrylate 03-849 con 38 gramos de acrilato de isobornilo (Allnex – resinas curables por UV/EB), 22 gramos de polieterpolitetraacrilato MIRAMER M4004 (Rahn USA Corp.) y 5 gramos de LTD (un fotoiniciador de Rahn USA Corp.) y se sometieron a un ensayo de adherencia sobre las superficies de poliéster, polipropileno, acero, polietileno y vidrio. Se aplicó un revestimiento de 3/10 milímetros de espesor y se pasó a través de la unidad de radiación UV tres veces a la velocidad de la correa de 30,48 metros por minuto (100 pies/min). Los resultados de este ensayo de adherencia con cuatro resinas de poliéster diferentes se muestran en la Tabla 1. Un "Pase" sin número indica 100% de adherencia. Un número indica una cantidad aproximada de revestimiento que queda sobre el sustrato. Así, un "Pase" con 95% significa que 95% del revestimiento permanecía con el sustrato mientras que 5% se desprendía sobre la cinta. Un "Fallo" con 50% significa una distribución uniforme del revestimiento tanto sobre el sustrato como sobre la cinta.

Ejemplo comparativo 2

En este experimento, se formularon 35 gramos de cada uno de los cuatro oligómeros de éster diferentes, a saber, MYR 113-43, oligómero Dystar DCPD, GENOMER* 2252/TP20 y Polyester Acrylate 03-849 con 33 gramos de acrilato de isobornilo (Allnex – resinas curables por UV/EB), 22 gramos de polieterpolitetraacrilato MIRAMER M4004 (Rahn USA Corp.), 5 gramos de LTD (Rahn USA Corp.) y 5 gramos de G*40 (Genorad 40, Rahn USA Corp.) y se sometieron a un ensayo de adherencia sobre las superficies de poliéster, polipropileno, acero, polietileno y vidrio. Se aplicó un revestimiento de 3/10 milímetros de espesor y se pasó a través de la unidad de radiación UV tres veces a la velocidad de la correa de 30,48 metros por minuto (100 pies/min). Los resultados de este ensayo de adherencia con cuatro resinas de poliéster diferentes se muestran en la Tabla 2. Un "Pase" sin número indica 100% de adherencia. Un número indica una cantidad aproximada de revestimiento que queda sobre el sustrato. Así, un "Pase" con 95% significa que 95% del revestimiento permanecía con el sustrato mientras que 5% se desprendía sobre la cinta. Un "Fallo" con 50% significa una distribución uniforme del revestimiento tanto sobre el sustrato como sobre la cinta. La diferencia entre el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 es la presencia de G*40 como componente adicional en el Ejemplo 2.

Ejemplo comparativo 3

En este experimento, se formularon 35 gramos de cada uno de los cuatro oligómeros de éster diferentes, a saber, MYR 113-43, oligómero Dystar DCPD, GENOMER* 2252/TP20 y Polyester Acrylate 03-849 con 38 gramos de acrilato de 2-etilhexilo (DOW), 22 gramos de polieterpolitetraacrilato MIRAMER M4004 (Rahn USA Corp.) y 5 gramos de LTD (Rahn USA Corp.) y se sometieron a un ensayo de adherencia sobre las superficies de poliéster, polipropileno, acero, polietileno y vidrio. Se aplicó un revestimiento de 3/10 milímetros de espesor y se pasó a través de la unidad de radiación UV tres veces a la velocidad de la correa de 30,48 metros por minuto (100 pies/min). Los resultados de este ensayo de adherencia con cuatro resinas de poliéster diferentes se muestran en la Tabla 3. Un "Pase" sin número indica 100% de adherencia. Un número indica una cantidad aproximada de revestimiento que queda sobre el sustrato. Así, un "Pase" con 95% significa que 95% del revestimiento permanecía con el sustrato mientras que 5% se desprendía sobre la cinta. Un "Fallo" con 50% significa una distribución uniforme del revestimiento tanto sobre el sustrato como sobre la cinta.

Ejemplo comparativo 4

En este experimento, se formularon 35 gramos de cada uno de los cuatro oligómeros de éster diferentes, a saber, MYR 113-43, oligómero Dystar DCPD, GENOMER* 2252/TP20 y Polyester Acrylate 03-849 con 33 gramos de acrilato de 2-etilhexilo (DOW), 22 gramos de polieterpolitetraacrilato MIRAMER M4004 (Rahn USA Corp.) y 5 gramos de LTD (Rahn USA Corp.) y 5 gramos de G*40 (Genorad 40, Rahn USA Corp.) y se sometieron a un ensayo de adherencia sobre las superficies de poliéster, polipropileno, acero, polietileno y vidrio. Se aplicó un revestimiento de 3/10 milímetros de espesor y se pasó a través de la unidad de radiación UV tres veces a la velocidad de la correa de 30,48 metros por minuto (100 pies/min). Los resultados de este ensayo de adherencia con cuatro resinas de poliéster diferentes se muestran en la Tabla 4. Un "Pase" sin número indica 100% de adherencia. Un número indica una cantidad aproximada de revestimiento que queda sobre el sustrato. Así, un "Pase" con 95% significa que 95% del revestimiento permanecía con el sustrato mientras que 5% se desprendía sobre la cinta. Un "Fallo" con 50% significa una distribución uniforme del revestimiento tanto sobre el sustrato como sobre la cinta.

Ejemplo comparativo 5

En este experimento, se formularon 70 gramos de oligómero MYR 113-43 con 30 gramos de trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA - BASF), 5 partes por cien de una mezcla de fotoiniciadores líquida que comprende óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzolil)fosfina (CAS 75980-60-8), 2-hidroxi-2-metilpropiofenona (CAS 7473-98-5) y se probó su propiedad de revestimiento sobre superficies de vidrio y acero. En una de las dos muestras probadas, se añadieron 2 partes por cien de peroxibenzoato de terc-butilo (TBPB, Nº CAS 614-45-9). Se aplicó un revestimiento de 3/10 milímetros de espesor y se pasó a través de la unidad de radiación UV tres veces a la velocidad de la correa de 30,48 metros por minuto (100 pies/min). Los resultados de este ensayo de adherencia con trama cruzada con estas dos resinas de poliéster diferentes se muestran en la Tabla 5. Un "Pase" sin número indica 100% de adherencia. Un número indica una cantidad aproximada de revestimiento que queda sobre el sustrato. Así, un "Pase" con 95% significa que 95% del revestimiento permanecía con el sustrato mientras que 5% se desprendía sobre la cinta. Un "Fallo" con 75% significa una distribución uniforme del revestimiento tanto sobre el sustrato como sobre la cinta.

Ejemplo comparativo 6

En este experimento, se formularon 35 gramos de cada uno de los tres oligómeros de éster diferentes, a saber, MYR 160-3, epoxiacrilato y poliesteracrilato, con 38 gramos de acrilato de isobornilo (Allnex - resinas curables por UV/EB), 22 gramos de polieterpolitetraacrilato MIRAMER M4004 (Rahn USA Corp.) y 5 gramos de LTD (un fotoiniciador de Rahn USA Corp.) y se sometieron a un ensayo de adherencia sobre las superficies de poliéster, polietileno y polipropileno. Se aplicó un revestimiento de 3/10 milímetros de espesor y se pasó a través de la unidad de radiación UV tres veces a la velocidad de la correa de 30,48 metros por minuto (100 pies/min). Los resultados de este ensayo de adherencia con tres resinas de poliéster diferentes se muestran en la Tabla 6. Un "Pase" indica 100% de adherencia. Un "Fallo" significa que el revestimiento aplicado se retira del sustrato en el ensayo de adherencia.

Ejemplo comparativo 7

En este experimento, se formularon 35 gramos de cada uno de los tres oligómeros de éster diferentes, a saber, MYR 113-178, epoxiacrilato y poliesteracrilato, con 38 gramos de acrilato de isobornilo (Allnex - resinas curables por UV/EB), 22 gramos de polieterpolitetraacrilato MIRAMER M4004 (Rahn USA Corp.) y 5 gramos de LTD (un fotoiniciador de Rahn USA Corp.) y se sometieron a un ensayo de adherencia sobre las superficies de poliéster, polietileno y polipropileno. Se aplicó un revestimiento de 3/10 milímetros de espesor y se pasó a través de la unidad de radiación UV tres veces a la velocidad de la correa de 30,48 metros por minuto (100 pies/min). Los resultados de este ensayo de adherencia con tres resinas de poliéster diferentes se muestran en la Tabla 7. Un "Pase" indica 100% de adherencia. Un "Fallo" significa que el revestimiento aplicado se retira del sustrato en el ensayo de adherencia.

Ejemplo comparativo 8

En este experimento, se formularon 35 gramos de cada uno de los tres oligómeros de éster diferentes, a saber, MYR 159-13, epoxiacrilato y poliesteracrilato, con 38 gramos de acrilato de isobornilo (Allnex - resinas curables por UV/EB), 22 gramos de polieterpolitetraacrilato MIRAMER M4004 (Rahn USA Corp.) y 5 gramos de LTD (un fotoiniciador de Rahn USA Corp.) y se sometieron a un ensayo de adherencia sobre las superficies de poliéster, polietileno y polipropileno. Se aplicó un revestimiento de 3/10 milímetros de espesor y se pasó a través de la unidad de radiación UV tres veces a la velocidad de la correa de 30,48 metros por minuto (100 pies/min). Los resultados de este ensayo de adherencia con tres resinas de poliéster diferentes se muestran en la Tabla 8. Un "Pase" indica 100% de adherencia. Un "Fallo" significa que el revestimiento aplicado se retira del sustrato en el ensayo de adherencia.

Ejemplo comparativo 9

En este experimento, se formularon 35 gramos de cada uno de los tres oligómeros de éster diferentes, a saber, MYR 113-181, epoxiacrilato y poliesteracrilato, con 38 gramos de acrilato de isobornilo (Allnex - resinas curables por UV/EB), 22 gramos de polieterpolitetraacrilato MIRAMER M4004 (Rahn USA Corp.) y 5 gramos de LTD (un fotoiniciador de Rahn USA Corp.) y se sometieron a un ensayo de adherencia sobre las superficies de poliéster, polietileno y polipropileno. Se aplicó un revestimiento de 3/10 milímetros de espesor y se pasó a través de la unidad de radiación UV tres veces a la velocidad de la correa de 30,48 metros por minuto (100 pies/min). Los resultados de esta prueba de adherencia con tres resinas de poliéster diferentes se muestran en la Tabla 9. Un "Pase" indica 100% de adherencia. Un "Fallo" significa que el revestimiento aplicado se retira del sustrato en el ensayo de adherencia.

Ejemplo comparativo 10

En este experimento, se formularon 35 gramos de cada uno de los tres oligómeros de éster diferentes, a saber, MYR 160-61, epoxiacrilato y poliesteracrilato, con 38 gramos de acrilato de isobornilo (Allnex - resinas curables por UV/EB), 22 gramos de polieterpolitetraacrilato MIRAMER M4004 (Rahn USA Corp.) y 5 gramos de LTD (un fotoiniciador de Rahn USA Corp.) y se sometieron a un ensayo de adherencia sobre las superficies de poliéster, polietileno y polipropileno. Se aplicó un revestimiento de 3/10 milímetros de espesor y se pasó a través de la unidad de radiación UV tres veces a la velocidad de la correa de 30,48 metros por minuto (100 pies/min). Los resultados de esta prueba de adherencia con tres resinas de poliéster diferentes se muestran en la Tabla 10. Un "Pase" indica 100% de adherencia. Un "Fallo" significa que el revestimiento aplicado se retira del sustrato en el ensayo de adherencia.

Ejemplo comparativo 11

En este experimento, se consideró la posibilidad de combinar el oligómero de éster modificado con diciclopentadieno de la presente divulgación (MYR 113-43) con succinato de mono(2-acriloxietilo) (Myribond AF) obtenido al hacer reaccionar acrilato de hidroxietilo (CAS 818-61-1) con anhídrido succínico (CAS 108-30-5). El succinato de mono(2-acriloxietilo) (MAES) también está disponible comercialmente como reactivo de revestimiento de Dixie Chemicals, Pasadena TX. En la preparación de una formulación de resina de poliéster según la presente divulgación, se combinaron 50 gramos de MYR113-43 con 50 gramos de succinato de mono(2-acriloxietilo) y a la mezcla combinada se añadieron una parte por cien de Irgacure 184 (CIBA), 4 partes por cien de Genomer CPK (Rahn USA Corp.) y una gota de solución Dow Corning Additive 57. En la preparación de una segunda formulación, se combinaron 25 gramos de MYR113-43 con 75 gramos de succinato de mono(2-acriloxietilo) y a la mezcla combinada se añadieron una parte por cien de Irgacure 184 (CIBA), 4 partes por cien de Genomer CPK y una gota de solución Dow Corning Additive 57. Estas dos formulaciones de resina de poliéster se probaron para determinar sus propiedades de revestimiento sobre superficies de vidrio y acero. Se aplicó un revestimiento de 3/10 milímetros de espesor y se pasó a través de la unidad de radiación UV tres veces a la velocidad de la correa de 30,48 metros por minuto (100 pies/min) y se probó la propiedad adhesiva de la formulación de revestimiento usando un ensayo de trama cruzada. Un "Pase " sin número indica 100% de adherencia.

Tabla 1. Prueba de adherencia de cinta para diferentes resinas de poliéster sobre diferentes sustratos					
Resina de poliéster	Sustrato				
	Poliéster	Polipropileno	Acero	Polietileno	Vidrio (Trama cruzada)
MYR 113-43	Pase	Pase	Fallo	Pase	Fallo
Oligómero Dystar DCPD	Pase (95%)	Fallo (75%)	Fallo	Pase	Fallo
Genomer* 2252/TP20	Fallo (50%)	Fallo (40%)	Fallo	Fallo	Fallo
Polyester Acrylate 03-849	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo

Tabla 2. Prueba de adherencia de cinta para diferentes resinas de poliéster sobre diferentes sustratos					
Resina de poliéster	Sustrato				
	Poliéster	Polipropileno	Acero	Polietileno	Vidrio (Trama cruzada)
MYR 113-43	Pase	Pase	Pase	Pase	Pase (95%)
Oligómero Dystar DCPD	Pase	Pase	Pase	Pase	Pase (99%)
Genomer* 2252/TP20	Fallo	Pase	Fallo (80%)	Fallo	Fallo
Polyester Acrylate 03-849	Fallo	Fallo (50%)	Fallo (50%)	Fallo	Fallo (50%)

Tabla 3. Prueba de adherencia de cinta para diferentes resinas de poliéster sobre diferentes sustratos					
Resina de poliéster	Sustrato				
	Poliéster	Polipropileno	Acero	Polietileno	Vidrio (Trama cruzada)
MYR 113-43	Pase	Fallo (50%)	Fallo (80%)	Pase	Fallo
Oligómero Dystar DCPD	Pase	Pase	Fallo (25%)	Pase	Fallo
Genomer* 2252/TP20	Fallo	Fallo	Fallo	Pase (95%)	Fallo
Polyester Acrylate 03-849	Fallo	Fallo	Fallo	Pase	Fallo

Tabla 4. Prueba de adherencia de cinta para diferentes resinas de poliéster sobre diferentes sustratos					
Resina de poliéster	Sustrato				
	Poliéster	Polipropileno	Acero	Polietileno	Vidrio (Trama cruzada)
MYR 113-43	Pase	Fallo (25%)	Pase	Pase	Fallo (15%)
Oligómero Dystar DCPD	Pase	Pase	Pase	Pase	Fallo (75%)
Genomer* 2252/TP20	Fallo	Fallo	Fallo	Pase	Fallo
Polyester Acrylate 03-849	Fallo	Fallo	Fallo	Pase	Fallo

Tabla 5. Ensayo de adherencia de cinta para dos muestras de resina diferentes sobre dos sustratos diferentes						
Muestra nº	Componentes de la resina polimérica				Material probado	
	MYR 113-43	TMPTMA	Mezcla de fotoiniciadores líquida	TBPB	Vidrio	Acero
Muestra nº 1	70 gramos	30 gramos	5 partes por cien	0	Pase (95%)	Fallo (75%)
Muestra nº 2	70 gramos	30 gramos	5 partes por cien	2 partes por cien	Pase (90%)	Pase

Tabla 6. Ensayo de adherencia de cinta para diferentes resinas de poliéster sobre diferentes sustratos			
Resina de poliéster	Sustrato		
	Poliéster	Polietileno	Polipropileno
MYR 160.3	Pase	Pase	Pase
Epoxiacrilato	Fallo	Fallo	Fallo
Poliesteracrilato	Fallo	Fallo	Fallo

Tabla 7. Ensayo de adherencia de cinta para diferentes resinas de poliéster sobre diferentes sustratos			
Resina de poliéster	Sustrato		
	Poliéster	Polietileno	Polipropileno
MYR 113-178	Pase	Pase	Pase
Epoxiacrilato	Fallo	Fallo	Fallo
Poliesteracrilato	Fallo	Fallo	Fallo

Tabla 8. Ensayo de adherencia de cinta para diferentes resinas de poliéster sobre diferentes sustratos			
Resina de poliéster	Sustrato		
	Poliéster	Polietileno	Polipropileno
MYR 159-13	Pase	Pase	Pase
Epoxiacrilato	Fallo	Fallo	Fallo
Poliesteracrilato	Fallo	Fallo	Fallo

Tabla 9. Ensayo de adherencia de cinta para diferentes resinas de poliéster sobre diferentes sustratos			
Resina de poliéster	Sustrato		
	Poliéster	Polietileno	Polipropileno
MYR 113-181	Pase	Pase	Pase
Epoxiacrilato	Fallo	Fallo	Fallo
Poliesteracrilato	Fallo	Fallo	Fallo

Tabla 10. Ensayo de adherencia de cinta para una resina de poliéster preparada usando un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno trifuncional con un grupo funcional acrilato de uretano, epoxiacrilato y poliesteracrilato			
Resina de poliéster	Sustrato		
	Poliéster	Polietileno	Polipropileno
MYR 160-61	Pase	Pase	Pase
Epoxiacrilato	Fallo	Fallo	Fallo
Poliesteracrilato	Fallo	Fallo	Fallo

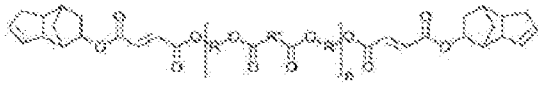
Tabla 11. Ensayo de adherencia de cinta para dos muestras de resina diferentes sobre dos sustratos diferentes				
Muestra	MYR 113-43	MAES	Superficie de vidrio	Superficie de acero
Muestra nº 1	50 gramos	50 gramos	Pase	Pase
Muestra nº 2	75 gramos	25 gramos	Pase	Pase

REIVINDICACIONES

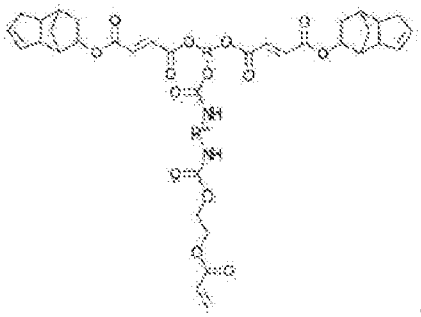
1. Una composición de revestimiento útil para revestir sustratos con una tensión superficial inferior a 65 mN/m seleccionados del grupo que consiste en poliolefinas, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), caucho de acrilonitrilo-butadieno-estireno y de estireno-butadieno, comprendiendo la composición de revestimiento al menos un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno y al menos un monómero etilénicamente insaturado líquido,

donde dicho oligómero de éster modificado con diciclopentadieno comprende una unidad estructural de fórmula (i), donde R' y R'' son grupos hidrocarbonados alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos de 1 a 20 átomos de carbono y n es de 1 a 10, y

donde la composición de revestimiento comprende además un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno trifuncional con una unidad estructural de fórmula (xii), donde R y R''' son grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e hidrocarbonados de 1 a 20 átomos de carbono.



(i)



(xii)

2. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, donde dicho al menos un monómero etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en estireno, p-viniltolueno, α-metilestireno, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo y éteres vinílicos.

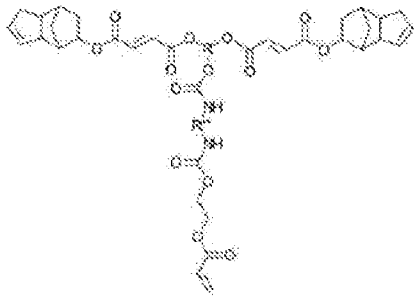
3. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, donde dicho al menos un monómero etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en IBOA (acrilato de isobornilo), 2-EHA (acrilato de 2-etilhexilo), TMPTMA (trimetacrilato de trimetilolpropano) y M4004 (polieterpolitetraacrilato).

4. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además al menos un fotoiniciador.

5. Uso de la composición de revestimiento según la reivindicación 4 como formulación de resina de poliéster en aplicaciones de revestimiento, donde la composición de revestimiento se cura a una superficie de un sustrato mediante al menos uno de radiación UV y haz de electrones.

6. Uso según la reivindicación 5, donde la composición de revestimiento se cura mediante radiación UV.

7. Un oligómero de éster modificado con diciclopentadieno trifuncional con una unidad estructural de fórmula (xii), donde R y R''' son grupos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e hidrocarbonados de 1 a 20 átomos de carbono.



(xii)

Figura 1

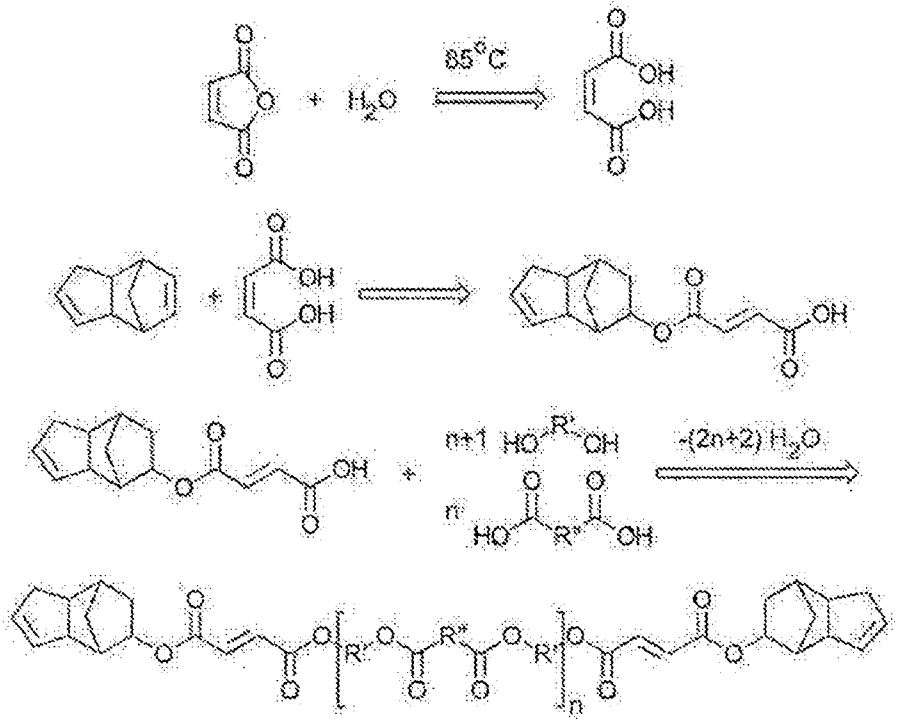


Figura 2

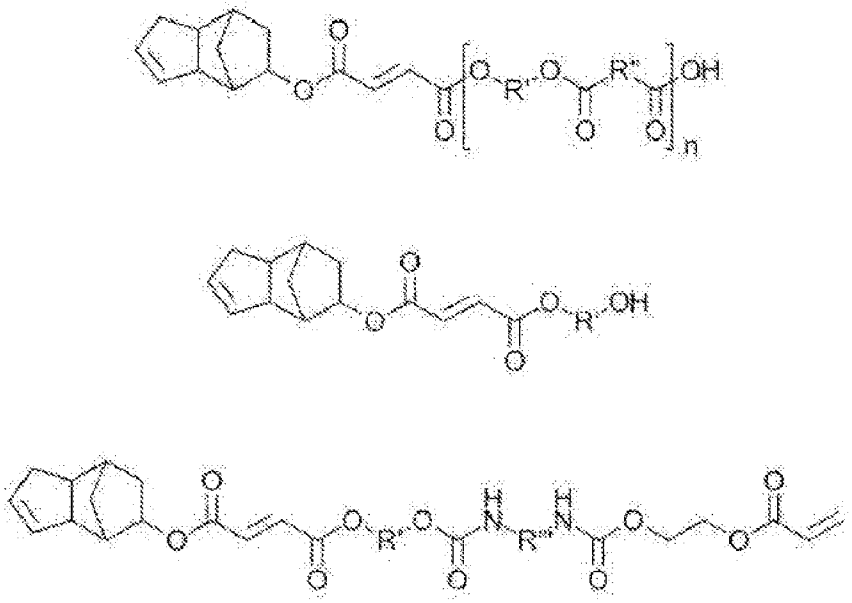
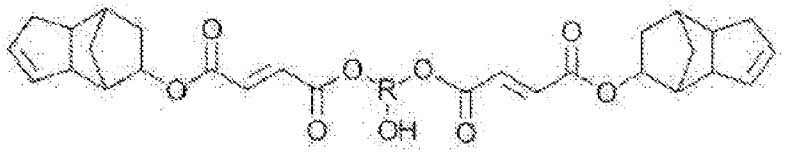


Figura 3



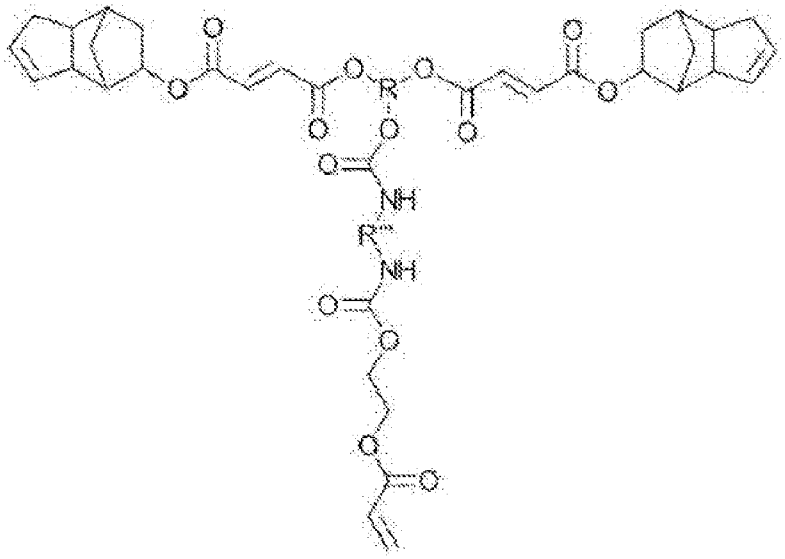


Figura 4

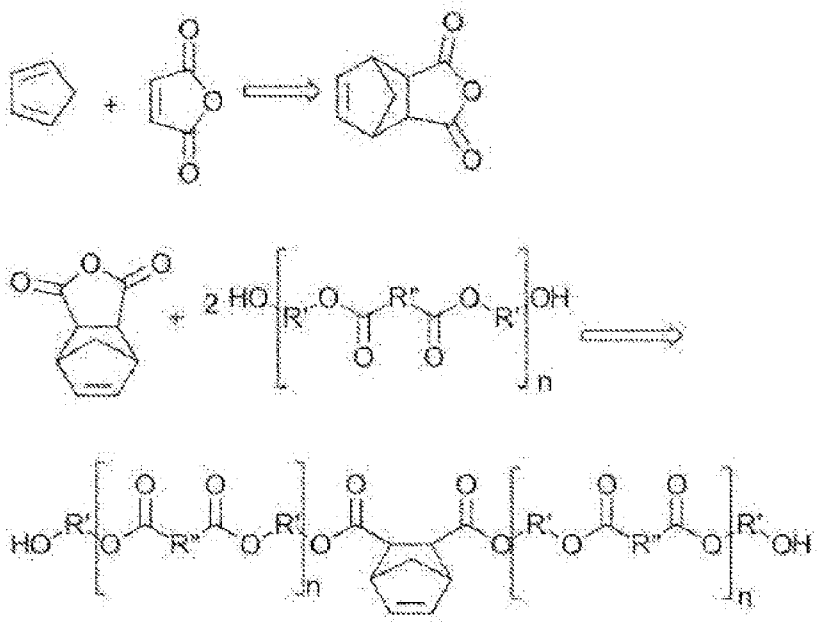


Figura 5

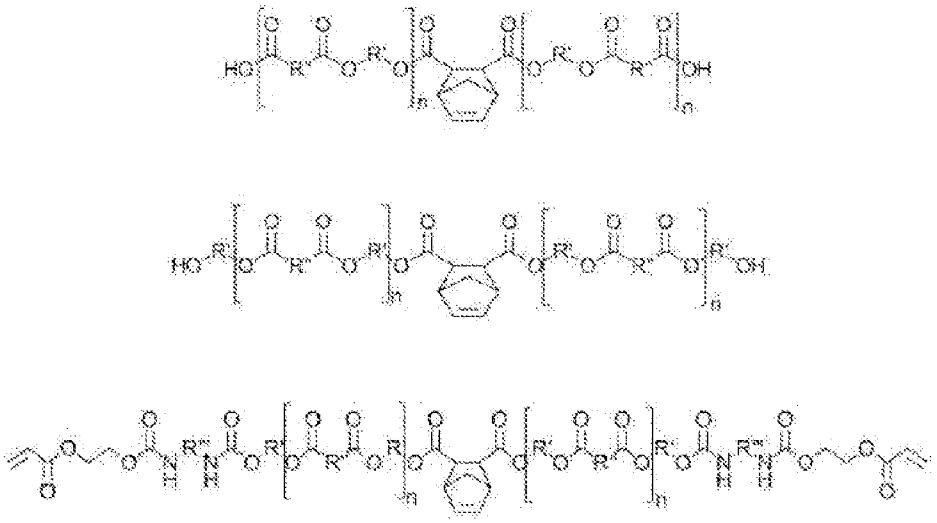


Figura 6

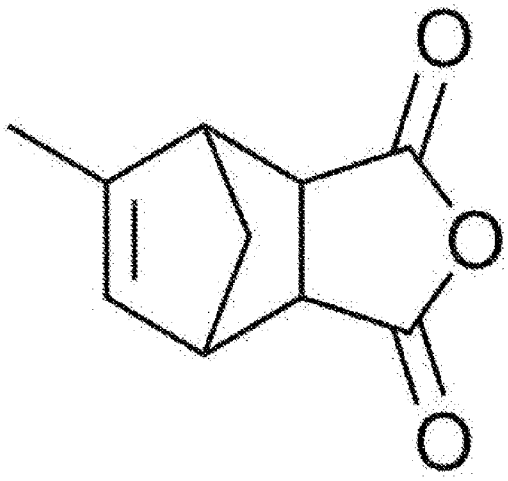
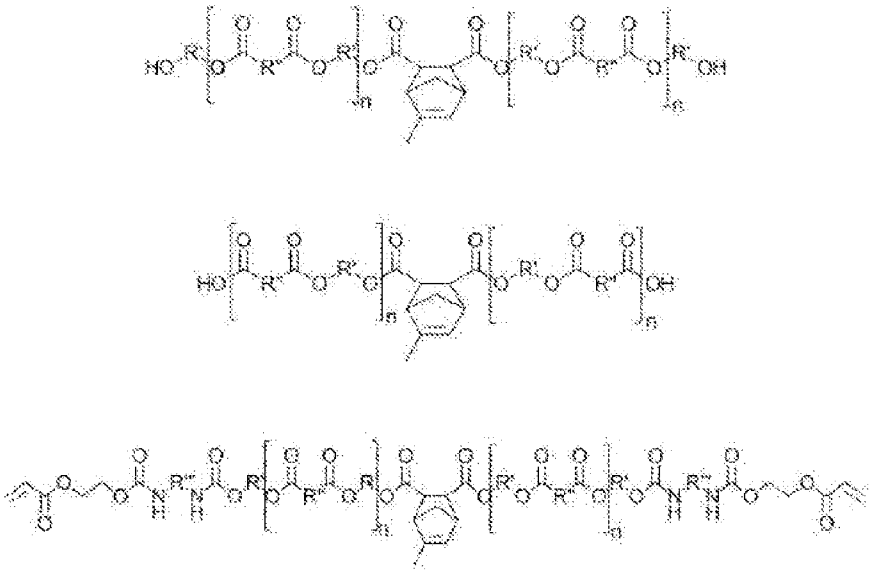



Figura 7