

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 848**

51 Int. Cl.:

**B65D 25/14** (2006.01)

**C08F 299/04** (2006.01)

**C08G 63/52** (2006.01)

**C09D 167/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2011 PCT/US2011/030678**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011 WO11123610**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2011 E 11713165 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 2552796**

54 Título: **Poliésteres de alta funcionalidad y recubrimientos que comprenden los mismos**

30 Prioridad:

**01.04.2010 US 752551**

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

**25.03.2021**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 West 143rd Street  
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**LOCK, KAM LUN;  
WOODS, RICHARD y  
MASTERS, NIGEL FRANCIS**

74 Agente/Representante:

**FERNÁNDEZ POU, Felipe**

ES 2 813 848 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

Poliésteres de alta funcionalidad y recubrimientos que comprenden los mismos

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a poliésteres reticulables preparados por polimerización por radicales libres de los dobles enlaces de un prepolímero de poliéster insaturado.

## 10 Antecedentes de la invención

Las resinas de poliéster lineales y ramificadas convencionales producidas por la policondensación de diferentes combinaciones de polioles y poliácidos se han usado ampliamente en la industria de los recubrimientos. Se han usado para recubrir una amplia gama de sustratos metálicos y no metálicos usados en varias industrias diferentes. Estas industrias incluyen particularmente aquellas en las que se desean recubrimientos flexibles. Ejemplos particularmente adecuados incluyen sustratos usados en la industria del envasado, recubrimientos de bobinas y ciertos recubrimientos industriales y automotrices. Ciertos recubrimientos, particularmente en la industria del envasado, deben sufrir tensiones extremas en el curso de la preparación y el uso de los contenedores de envasado. Además de la flexibilidad, los recubrimientos de envases también pueden necesitar resistencia a los productos químicos, disolventes y procesos de pasteurización usados en el envasado de cerveza y otras bebidas, y también pueden necesitar resistir las condiciones de retorta comúnmente empleadas en el envasado de alimentos. En la industria del recubrimiento de bobinas, la bobina se desenrolla, se recubre y se vuelve a enrollar. Por lo tanto, el recubrimiento usado debe tener suficiente flexibilidad para resistir tanto el proceso de laminación como el posterior estampado u otros procesos de formación durante los cuales la bobina se fabrica en la pieza o producto final deseado; la durabilidad de la pintura en la pieza final o producto también es un factor. De manera similar, a menudo se desea que los recubrimientos usados en la industria automotriz exhiban flexibilidad y durabilidad.

Los poliésteres de alto peso molecular, que típicamente tienen buena flexibilidad y resistencia a la deformación mecánica, pueden fabricarse controlando la relación de poliol:poliácido y el grado de reacción. Tales polímeros, sin embargo, generalmente tienen una funcionalidad promedio relativamente baja por cadena, lo que limita su uso adicional en recubrimientos. Por otro lado, el aumento de la funcionalidad puede dar como resultado un poliéster con un peso molecular más bajo. El uso de resinas de poliéster de bajo peso molecular en recubrimientos puede dar como resultado una mala adhesión del sustrato, compatibilidad limitada con otros tipos de resinas y/o dificultad para lograr el equilibrio requerido de resistencia química y flexibilidad.

Por lo tanto, se desean poliésteres con un alto nivel de funcionalidad sin sacrificar el peso molecular.

Las resinas de poliéster se describen en las patentes de Estados Unidos US 4 463 150, 4 240 947, 3 485 732 así como en los documentos WO 00/55265 y US 2004/044117 A1.

## 40 Resumen de la invención

La presente invención se dirige a un poliéster reticulable preparado por polimerización por radicales libres de los dobles enlaces de un prepolímero de poliéster insaturado. La funcionalidad promedio en número de la insaturación en el prepolímero es de 0,05 a 25. El poliéster no comprende (met)acrilato o sus residuos. La presente invención se dirige además a recubrimientos que comprenden dicho poliéster y un reticulante para el mismo.

## Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige a un poliéster preparado por polimerización por radicales libres de un prepolímero de poliéster insaturado. El poliéster es reticulable. Como se usa en la presente descripción, "reticulable" y términos similares significa que el poliéster puede experimentar reticulación con otro compuesto. Es decir, el poliéster tiene una funcionalidad que reaccionará con la funcionalidad de otro compuesto, tal como un reticulante. Los poliésteres actuales son materiales termoestables y no termoplásticos.

El poliéster se forma mediante el uso de polimerización por radicales libres, en el que la insaturación del prepolímero reacciona para formar el poliéster. Por lo tanto, el prepolímero está insaturado y la insaturación se hace reaccionar al nivel o grado deseado durante la formación del poliéster. En ciertas realizaciones, la reacción se ejecuta de manera que sustancialmente toda la insaturación se haga reaccionar en la formación del poliéster, mientras que en otras realizaciones el poliéster resultante también comprende algún grado de insaturación. Por ejemplo, el poliéster resultante puede comprender suficiente insaturación para hacer que el poliéster sea reactivo con otros grupos funcionales. El prepolímero también comprende grupos funcionales además de la insaturación. Esta funcionalidad permanece en gran medida sin reaccionar durante la polimerización por radicales libres. Como tal, el poliéster resultante tiene una funcionalidad que lo hace reticulable. Dicha funcionalidad puede ser colgante y/o terminal, dependiendo del prepolímero o prepolímeros usados.

El prepolímero de poliéster insaturado puede prepararse por cualquier medio conocido en la técnica, tal como policondensación, haciendo reaccionar un poliácido y/o un éster y/o anhídrido del mismo con un poliol. "Poliol" y términos similares, como se usan en la presente descripción, se refieren a un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo. "Poliácido" y términos similares, como se usan en la presente descripción, se refieren a un compuesto que tiene dos o más grupos ácidos e incluyen el éster y/o anhídrido del ácido. El poliácido y/o el poliol es insaturado. El poliácido y/o el poliol también pueden contener uno o más grupos funcionales adicionales, como se discutió anteriormente. Dichos grupos funcionales adicionales pueden incluir, por ejemplo, grupos hidroxilo, carboxilo, amino, epoxi y/o silano. Dicha funcionalidad se denomina funcionalidad "adicional" o grupo funcional, porque los expertos en la técnica entenderán que la insaturación del poliácido y/o el poliol proporciona funcionalidad. El grupo funcional adicional puede estar en el poliácido y/o poliol y puede estar en el mismo o diferente poliácido y/o poliol que contiene la insaturación. La funcionalidad adicional se elige de manera que cuando el poliol y el poliácido reaccionan, el resultado sea un prepolímero con un grupo funcional terminal y/o colgante. "Grupo funcional terminal", "funcionalidad terminal" y términos similares se refieren a un grupo funcional, tal como cualquiera de los enumerados anteriormente, en los extremos de la cadena del prepolímero o poliéster resultante. "Grupos funcionales colgantes", "funcionalidad colgante" y términos similares se refieren a un grupo funcional, como cualquiera de los enumerados anteriormente, que no se encuentran en los extremos de la cadena del prepolímero o poliéster resultante. Sin embargo, también es posible que otro monómero introduzca un grupo funcional adicional que dé como resultado la funcionalidad en el prepolímero, como se describe a continuación.

Los poliácidos insaturados adecuados para usar en la invención pueden ser cualquier ácido carboxílico insaturado que contenga dos o más grupos carboxi y/o un éster y/o anhídrido de los mismos. Los ejemplos incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido teracónico y/o ésteres y/o anhídridos de los mismos. Cuando el poliácido está en forma de un éster, estos ésteres pueden formarse con cualquier alcohol adecuado, como alquil ésteres de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> formados por reacción de un alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> (p. ej. metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, 1-pentanol, 1-pentanol y 1-hexanol) con el poliácido. Un poliácido insaturado particularmente adecuado es ácido maleico, anhídrido maleico o un alqui éster de ácido maleico de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Los poliácidos saturados adecuados para usar en la presente invención incluyen ácido 1,3-ciclohexano dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido succínico, ácido glutárico, diácido decanoico, diácido dodecanoico y ésteres y anhídridos de los mismos. Se pueden usar combinaciones de poliácidos insaturados y/o saturados. Como se apreciará, en ciertas realizaciones, el poliácido es alifático. En ciertas realizaciones, el poliácido comprende ácido maleico, fumárico y/o itacónico, y/o el éster o ésteres y/o anhídridos de los mismos, y en otras realizaciones, el poliácido comprende ácido maleico, fumárico y/o itacónico, y/o el (los) éster (es) y/o anhídridos de los mismos y está sustancialmente, o completamente libre de cualquier otro monómero. En ciertas realizaciones, el ácido carboxílico/anhídrido/éster insaturado comprende 3 a 10 % en peso del poliéster, tal como 4 a 7 % en peso, mientras que en otras realizaciones comprende más de 10 % en peso, tal como 15 % en peso o más del poliéster.

Los polioles saturados adecuados para usar en la invención pueden ser cualquiera de los polioles conocidos que se usan para fabricar poliésteres. Los ejemplos incluyen alquilenglicoles, tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, hexilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol y neopentilglicol; bisfenol A hidrogenado; ciclohexanodiol; propanodiol que incluyen 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butil etil propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, butanodiol que incluyen 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol y 2-etil-1,4-butanodiol, pentanodiol que incluyen trimetil pentanodiol y 2-metilpentanodiol; ciclohexanodimetanol; triciclododecanodimetanol; hexanodiol que incluyen 1,6-hexanodiol; caprolactonodiol (por ejemplo, el producto de reacción de épsilon-caprolactona y etilenglicol); bisfenoles hidroxialquilados; poliéter glicoles, por ejemplo, poli(oxitetrametilen) glicol; trimetilol propano, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilol etano, trimetilol butano, dimetilol ciclohexano, glicerol, eritritol. Los polioles insaturados adecuados para usar en la invención pueden ser cualquiera de los alcoholes insaturados que contengan dos o más grupos hidroxilo. Los ejemplos incluyen trimetilol propano monoalil éter, trimetilol etano monoalil éter y prop-1-eno-1,3-diol. Se pueden usar combinaciones de polioles insaturados y/o saturados.

El prepolímero de poliéster insaturado de la invención puede incluir además uno o más monómeros adicionales opcionales tales como un poliácido aromático, un ácido monofuncional, un ácido graso, el éster o anhídridos de cualquiera de estos ácidos, un poliol aromático y/o un alcohol monofuncional. En ciertas realizaciones, el grupo funcional "adicional" puede introducirse en el prepolímero de poliéster insaturado por medio de estos uno o más monómeros adicionales opcionales. Es decir, el grupo funcional adicional puede estar en el poliácido y/o poliol, como se describió anteriormente, y/o puede estar en uno o más monómeros adicionales opcionales. Por lo tanto, la funcionalidad "adicional" puede introducirse de varias maneras.

Los ejemplos de monómeros adicionales adecuados incluyen ácidos y ésteres y anhídridos de los mismos, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido 5-terc-butil isoftálico, ácido tetracloroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, ácido metilhexahidroftálico, dimetil tereftalato, ácido trimelítico y ácidos carboxílicos cicloalifáticos que incluyen ácidos ciclohexanodicarboxílicos, ácido endometileno tetrahidroftálico, ácido triciclododecano dicarboxílico, ácido endoetileno hexahidroftálico, ácido canfórico, ácido ciclohexano tetracarboxílico y ácido ciclobutano tetracarboxílico, ácidos carboxílicos alifáticos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> tales como ácido acético, ácido propanoico, ácido butanoico, ácido hexanoico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido isononanoico, otros ácidos grasos y ácidos grasos hidrogenados de aceites naturales, ácido benzoico, ácido t-butilbenzoico y ésteres y anhídridos de los mismos.

Los ejemplos de alcoholes poli- y monofuncionales adicionales adecuados incluyen bisfenoles hidroxialquilados y alcoholes aromáticos, tales como alcohol bencílico e hidroxietoxibenceno, alcoholes alifáticos de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, como metanol, etanol, propanol, hexanol, alcohol estearílico, alcohol oleílico y undecanol, y alcoholes aromáticos, como alcohol bencílico e hidroxietoxibenceno.

5 El prepolímero de poliéster insaturado puede fabricarse de cualquier manera conocida en la técnica, y puede variar dependiendo de los componentes usados para fabricar el prepolímero. Por ejemplo, en una realización de la presente invención, se hace reaccionar un poliácido y poliol, al menos uno de los cuales es insaturado, para preparar un prepolímero de poliéster insaturado. Este producto de reacción puede reaccionar luego con otros monómeros opcionales, tales como  
10 cualquiera de los descritos anteriormente; el producto resultante también será un prepolímero de poliéster insaturado adecuado para su uso según la presente invención. Un ejemplo de un prepolímero de poliéster insaturado preparado de esta manera incluye un polímero en el que se hace reaccionar un diol y anhídrido maleico (o ácido fumárico) para producir un polímero lineal de maleato (o fumarato) en la primera etapa. Luego se hace reaccionar con poliol (como glicerina o trimetilolpropano) y un poliácido alifático (o cicloalifático) para producir un precursor o prepolímero de poliéster insaturado  
15 ramificado. Un prepolímero lineal insaturado también podría producirse de manera similar mediante el uso de un diácido. En otra realización de la presente invención, puede hacerse reaccionar un poliol y un poliácido, los cuales están saturados, y el producto de reacción reacciona además con un monómero insaturado. Un prepolímero de poliéster insaturado particularmente adecuado fabricado de esta manera es uno en el que se hace reaccionar un diol con ácido isoftálico, lo que da como resultado un producto de reacción que tiene un índice de acidez relativamente bajo y un índice de hidroxilo relativamente alto. Este producto de reacción puede hacerse reaccionar luego con ácido maleico, éster o anhídrido para introducir la insaturación en el prepolímero de bajo índice de acidez resultante.

Independientemente de la forma en que se fabrique el prepolímero de poliéster insaturado, el orden de adición de los monómeros comprendidos en el prepolímero, el resultado debería ser un prepolímero de poliéster insaturado. La  
25 funcionalidad promedio en número ("Fn") de la insaturación en el prepolímero es de 0,05 a 25,0. En ciertas realizaciones, el Fn es 0,1 o mayor, tal como 0,2 o mayor, 0,5 o mayor, 0,8 o mayor, 1,0 o mayor, o 1,2 o mayor, con un límite superior de 2,0, 2,5, 5,0, 7,0, 9,0, 10 o incluso más alto. En ciertas realizaciones, la insaturación se derivará del ácido/anhídrido maleico y el prepolímero tendrá un promedio de 0,2 o más residuos maleicos, como 0,5 o más, 0,9 o más o incluso más, tal como 2,0 o más.

30 Se apreciará además que el prepolímero de poliéster insaturado puede tener un grado variable de insaturación dentro del intervalo Fn general de 0,05 a 25,0, y que después de la reacción de policondensación u otra reacción en la que se forma el prepolímero de poliéster insaturado habrá una distribución de especies de polímeros con diferentes grados de insaturación, diferentes longitudes de cadena, diferentes grados de ramificación y diferentes números y/o tipos de grupos  
35 terminales. El número promedio de dobles enlaces por cadena de prepolímero de poliéster insaturado puede variar dependiendo del grado de polimerización por radicales libres que se desee para proporcionar el poliéster objetivo y las propiedades variables que resultarán del poliéster resultante. En consecuencia, el número de dobles enlaces por cadena de prepolímero de poliéster insaturado se informa típicamente como el promedio (Fn). La insaturación en el prepolímero de poliéster puede derivarse, por ejemplo, del residuo de un ácido, éster o anhídrido maleico. En ciertas realizaciones, el resto insaturado se incorpora sustancialmente en la cadena en una ubicación distinta del extremo o terminal del prepolímero. "Incorporado sustancialmente" en este contexto significa que solo se produce una reacción traza en el terminal. En otras realizaciones, no hay incorporación de la insaturación en el terminal.

45 La reacción de policondensación para formar el prepolímero de poliéster insaturado puede realizarse en presencia de un catalizador de esterificación. Puede usarse cualquier catalizador de policondensación típicamente usado en la preparación de poliésteres. Los ejemplos adecuados del catalizador de esterificación incluyen catalizadores de estaño, titanio y zinc tales como óxido de dibutil estaño (DBTO), cloruro estannoso, oxalato estannoso, octoato estannoso, ácido butil estannico, titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetraisopropilo, acetato de zinc y estearato de zinc. En ciertas realizaciones, también puede desearse incluir un inhibidor de polimerización que funcione para inhibir la polimerización  
50 en los puntos de insaturación; la reacción en los puntos de insaturación puede dar como resultado un prepolímero saturado o muy saturado. Los ejemplos adecuados de dicho inhibidor incluyen metilhidroquinona y t-butil hidroquinona.

Como se indicó anteriormente, el prepolímero de la presente invención también comprenderá la funcionalidad terminal y/o colgante. En ciertas realizaciones, la funcionalidad del terminal ocurrirá prácticamente en todos los terminales, incluidos los extremos de la cadena ramificada. Si la funcionalidad terminal y/o colgante comprende un grupo hidroxilo, entonces el índice de hidroxilo del prepolímero de poliéster insaturado puede ser de 2 a 500 mg de KOH/gm, tal como de 10 a 350,  
55 30 a 250, 40 a 200, 50 a 200 mg de KOH/gm; si la funcionalidad terminal y/o colgante comprende un grupo ácido, entonces el índice de acidez del prepolímero de poliéster insaturado puede ser de 1 a 400 mg de KOH/gm, como 10 a 500, 20 a 200, 30 a 250, 30 a 150, 40 a 100 mg de KOH/gm.

60 El prepolímero de poliéster insaturado puede tener un peso molecular promedio en número ("Mn") de 150 a 5000, como 250 a 2500, y un peso molecular promedio en peso ("Mw") de 250 a 50 000, como 1000 a 20 000.

65 El poliéster de la presente invención se forma principalmente por polimerización por radicales libres de las cadenas de prepolímero de poliéster insaturado por reacción en los puntos de insaturación. Como en la formación del prepolímero, en la formación del poliéster puede formarse una variedad de productos de reacción. Aunque la mayoría de estos

productos de reacción se formarán mediante la reacción de la insaturación, también es probable que haya al menos alguna reacción entre la insaturación y la funcionalidad adicional del prepolímero. Por consiguiente, en ciertas realizaciones, la polidispersidad o índice de polidispersidad ("PDI") del polímero de poliéster será 1 o mayor, tal como 2,0, 10, 50, 200 o mayor, o tal como entre 4 y 40.

La polimerización se realiza en presencia de un iniciador de radicales libres. Cualquier iniciador de radicales libres típicamente usado para iniciar la polimerización de compuestos insaturados que contienen dobles enlaces puede usarse en la polimerización por radicales libres. Por ejemplo, el iniciador de radicales libres puede ser un iniciador azo o un iniciador de peróxido, como por ejemplo terc-butil peroxi-2-etilhexanoato, terc-butil peroxibenzoato, terc-butil peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato o dibenzoil peróxido. La relación de iniciador a prepolímero de poliéster insaturado puede variar dependiendo del grado de unión de las cadenas del prepolímero de poliéster que se desee. Por ejemplo, la relación molar del iniciador al número promedio de dobles enlaces por cadena del prepolímero de poliéster insaturado puede ser de 0,0001 a 1,0, como 0,001 a 0,7, 0,01 a 0,5, 0,05 a 0,2.

Dependiendo del grado de control de la polimerización que se desee, el iniciador puede adicionarse en diferentes porciones en diferentes momentos. Por ejemplo, todo el iniciador de radicales libres puede añadirse al comienzo de la reacción, el iniciador puede dividirse en porciones y las porciones se adicionan a intervalos durante la reacción, o el iniciador puede adicionarse como una alimentación continua. En algunas realizaciones de la invención, el proceso puede llevarse a cabo mediante el uso de una combinación de alimentación continua e iniciador añadidos en porciones. Se apreciará que la adición de iniciador a intervalos establecidos o en una alimentación continua dará como resultado un proceso más controlado que la adición de todo el iniciador al comienzo. Además, si se adiciona todo el iniciador a la vez, el calor producido debido a la reacción exotérmica puede dificultar el control de la temperatura.

La temperatura a la que se realiza la reacción de polimerización por radicales libres puede variar dependiendo de factores tales como la composición del prepolímero de poliéster insaturado, el iniciador, el disolvente y las propiedades que se deseen en el poliéster. Típicamente, la polimerización por radicales libres del prepolímero de poliéster insaturado se lleva a cabo a una temperatura de 30 °C a 180 °C o superior, por ejemplo, de 50 °C a 150 °C o de 80 °C a 130 °C. En una polimerización típica, tal como una polimerización acrílica, una mayor concentración de iniciador de radicales libres da como resultado que se polimericen más cadenas, cada una con un peso molecular relativamente bajo. Se ha descubierto sorprendentemente en el presente sistema, particularmente cuando se usa el maleico, cuanto mayor es la concentración de iniciador, mayor es el peso molecular del polímero resultante. Este es un resultado sorprendente ya que los expertos en la técnica no habrían esperado que ocurriera la presente polimerización. Demasiado iniciador, sin embargo, puede conducir a la gelación. En ciertas realizaciones, por lo tanto, el poliéster de la presente invención no está gelificado.

Aunque puede usarse cualquier medio para polimerizar el poliéster, para facilitar la manipulación, la polimerización por radicales libres puede realizarse con el uso de soluciones del prepolímero de poliéster insaturado. Puede usarse cualquier disolvente, siempre que sea capaz de disolver el prepolímero de poliéster insaturado y el iniciador de radicales libres en un grado suficiente para permitir que la polimerización tenga lugar de manera eficiente. Los ejemplos típicos de disolventes adecuados incluyen butilglicol, propilenglicol mono metil éter, metoxipropil acetato y xileno. El prepolímero de poliéster insaturado también puede formarse bajo fusión (es decir, de 100 % de sólidos), el prepolímero de poliéster insaturado resultante se enfría, luego se adiciona un disolvente adecuado y un iniciador de radicales libres seguido de polimerización por radicales libres, lo que permite la formación del poliéster de la presente invención, con el peso molecular y la funcionalidad deseados, para llevarse a cabo en un proceso continuo. Por lo tanto, el poliéster de la presente invención puede ser sólido o líquido.

La polimerización por radicales libres del poliéster insaturado también puede llevarse a cabo en agua u otros medios acuosos, es decir, en mezclas que contienen agua. Si el prepolímero de poliéster insaturado tiene suficientes grupos de ácido carboxílico, puede convertirse en un material diluido en agua por neutralización o neutralización parcial, con una base adecuada, seguido por la adición de agua. Los ejemplos de bases adecuadas para la neutralización incluyen dimetiletanolamina, trietilamina y 2-amino-2-metil propanol. Este material acuoso puede polimerizarse con radicales libres como se describió anteriormente. Alternativamente, el prepolímero de poliéster insaturado puede mezclarse con tensioactivo y/o material estabilizador polimérico seguido del mezclado con agua antes de la polimerización por radicales libres como se describió anteriormente. También resultará evidente, para los expertos en la técnica, que estas mezclas acuosas pueden contener codisolventes orgánicos adicionales, ejemplos de los cuales incluyen butilglicol, butil diglicol y propilenglicol monometiléter.

Como se indicó anteriormente, los poliésteres de la presente invención se forman mediante polimerización por radicales libres a través de los dobles enlaces de un prepolímero de poliéster insaturado. En ciertas realizaciones, un poliéster de acuerdo con la presente invención puede prepararse por reacción de prepolímeros de poliéster insaturado compuestos por los mismos componentes, mientras que en otras realizaciones pueden prepararse por reacción de dos o más prepolímeros de poliéster insaturado que están formados por diferentes componentes. Es decir, un primer prepolímero de poliéster insaturado se hace reaccionar mediante polimerización por radicales libres con un segundo prepolímero de poliéster insaturado; mientras que cada uno de los prepolímeros tiene un cierto grado de insaturación, que puede ser igual o diferente, y que proporciona el vehículo primario a través del cual los prepolímeros polimerizan para formar un poliéster, los componentes usados para fabricar el primer y segundo prepolímeros pueden ser diferentes, o pueden tener uno o más componentes diferentes. Además, el primer y el segundo copolímeros pueden comprender los mismos componentes,

pero tienen diferentes funcionalidades, pesos moleculares, cantidades de cada componente; esto se refiere a veces en la presente descripción como "proporciones" diferentes. De manera similar, cada uno del primer y del segundo prepolímero puede tener el mismo tipo o diferentes tipos de funcionalidad terminal. En esta realización, es probable que el poliéster resultante tenga unidades aleatorias derivadas de cada tipo de prepolímero usado. Por lo tanto, la presente invención abarca poliésteres preparados mediante polimerización por radicales libres de cualquier número de diferentes tipos de prepolímeros de poliéster insaturado como se describe en la presente descripción. La polimerización de dos o más prepolímeros diferentes puede realizarse mediante el uso de medios estándar en la técnica. El uso de diferentes prepolímeros puede dar como resultado poliésteres que tienen diferentes propiedades. De esta manera, pueden formarse poliésteres que tienen propiedades deseables derivadas del uso de los prepolímeros particulares usados.

Los poliésteres preparados según la presente invención pueden tener una configuración ramificada o lineal. Los expertos en la técnica apreciarán que la configuración del poliéster variará dependiendo de los componentes usados para formar el prepolímero. Por ejemplo, los componentes de prepolímero que tienen trifuncionalidad o mayor típicamente darán como resultado un prepolímero ramificado y, por lo tanto, un poliéster ramificado. Los prepolímeros lineales se preparan a partir de dioles y diácidos. Después de la reacción de radicales libres, el poliéster resultante puede contener una mezcla de estructuras lineales y ramificadas. En ciertas realizaciones, cuando se producen poliésteres ramificados, la ramificación se logra predominantemente a través de la reacción de la insaturación. Es posible contribuir con un grado menor de ramificación en esta realización a través del uso de un tri- o tetraol, aunque la cantidad de dicho compuesto debe seleccionarse para evitar la gelificación. Otras características del poliéster también variarán dependiendo de la composición del prepolímero.

En ciertas realizaciones, la insaturación puede ser aleatoria a lo largo de la cadena principal del prepolímero de poliéster. En otras realizaciones de la presente invención, no hay doble enlace en el extremo del prepolímero; es decir, el poliéster está "sustancialmente libre" de insaturación terminal, tal como menos de 20 %, como menos de 10 % o menos de 5 %, menos de 2 % o menos de 1 % de insaturación terminal o completamente libre de insaturación terminal. En ciertas realizaciones, el prepolímero de poliéster es en realidad un monoéster. Un monoéster de este tipo puede formarse si un monoalcohol se hace reaccionar con el poliácido o un monoácido se hace reaccionar con un poliol. Además, debido a la variedad típicamente asociada con la formación de polímeros, los productos de reacción que comprenden el prepolímero tendrán una mayoría de configuraciones que son poliéster, incluido el diéster, y también tendrán algunos monoésteres. Por lo tanto, los prepolímeros de "poli" éster de la presente invención probablemente serán en realidad una mezcla de ésteres que comprenden en gran parte poliésteres, pero que también incluyen monoésteres.

Como se indicó anteriormente, debido a que el poliéster de acuerdo con la presente invención se forma principalmente a través de la polimerización por radicales libres de la insaturación en el prepolímero de poliéster insaturado, los grupos funcionales terminales y/o colgantes permanecerán en gran parte sin reaccionar en la mayoría de los productos de reacción que comprenden el poliéster de la presente invención. Estos grupos funcionales no reaccionados pueden entonces ser reticulados con otro componente. Por lo tanto, la presente invención es distinta de la técnica en la que se forman poliésteres gelificados, es decir, poliésteres ampliamente conectados en red.

En ciertas realizaciones, puede ser deseable convertir parte o la totalidad de la funcionalidad hidroxilo en el prepolímero de poliéster insaturado, tal como antes de la polimerización y/o en el poliéster ramificado a otra funcionalidad. Por ejemplo, el hidroxilo puede hacerse reaccionar con un anhídrido cíclico para dar como resultado una funcionalidad ácida. También pueden formarse ésteres ácidos.

En ciertas otras realizaciones, el prepolímero de poliéster insaturado puede comprender enlaces además de los enlaces éster. Por ejemplo, el prepolímero de poliéster puede comprender además uno o más enlaces de uretano. Los enlaces de uretano podrían introducirse haciendo reaccionar un exceso del prepolímero de poliol o el polímero de poliéster insaturado con un poliisocianato. El producto resultante seguirá teniendo funcionalidad terminal e insaturación, pero tendrá enlaces uretano además de enlaces éster. También podrían introducirse otras químicas. Por consiguiente, en ciertas realizaciones, el prepolímero de poliéster insaturado comprende uno o más enlaces además de enlaces éster.

En ciertas realizaciones, los prepolímeros de poliéster insaturado excluyen específicamente los prepolímeros que se forman por la reacción con aldehídos; por lo tanto, en esta realización, los poliésteres de ácido acil succínico están específicamente excluidos. De manera similar, el uso de aldehído en el disolvente está específicamente excluido en ciertas realizaciones de la invención.

En ciertas otras realizaciones, se excluye el uso de monómeros insaturados distintos del poliácido/anhídrido/éster insaturado del producto de reacción. Por ejemplo, además de la exclusión de (met)acrilatos, el uso de monómeros de vinilo tales como estireno y haluros de vinilo puede excluirse en ciertas realizaciones. Por lo tanto, se apreciará que los presentes poliésteres ramificados no son copolímeros de injerto de poliéster/acrílico, que son ampliamente conocidos en la técnica.

Los poliésteres de la presente invención formados principalmente por la polimerización por radicales libres de prepolímeros de poliéster insaturado dan como resultado poliésteres que tienen mayor peso molecular y mayor funcionalidad (por molécula) en comparación con las resinas de poliéster convencionales. En ciertas realizaciones, el aumento del peso molecular de los poliésteres de la presente invención en comparación con el peso molecular de los

prepolímeros de poliéster insaturado puede ser muy significativo, mientras que en otras realizaciones puede ser solo incremental. Los resultados de la cromatografía de permeación en gel han confirmado que el peso molecular de diferentes prepolímeros de poliéster lineales y ligeramente ramificados puede aumentar significativamente mediante la polimerización por radicales libres para dar poliésteres de mayor peso molecular de acuerdo con la presente invención.

5 Típicamente, la relación del peso molecular promedio en peso ("Mw") del poliéster de la presente invención al Mw del prepolímero de poliéster insaturado es de 1,2 a 500, y en algunos casos puede ser mayor de 500. Los poliésteres de la invención tienen típicamente un peso molecular promedio en peso de 600 a 10 000 000, tal como 1000 a 7 000 000, 10 000 a 4 000 000, 25 000 a 4 000 000, 50 000 a 4 000 000, 100 000 a 4 000 000 o cualquier combinación dentro de cualquiera de estos intervalos. En ciertas realizaciones, el Mw del poliéster es mayor que 1000, tal como mayor que 5000,

10 mayor que 10 000, mayor que 25 000, o mayor que 50 000, o mayor que 100 000. El aumento de peso molecular puede controlarse mediante uno o más factores, como el tipo y/o la cantidad de iniciador usado, el Fn del prepolímero de poliéster insaturado, el peso molecular y/o PDI del prepolímero de poliéster insaturado, la temperatura y el tipo y/o cantidad de disolvente.

15 Además del peso molecular descrito anteriormente, los poliésteres de la presente invención también tienen una mayor funcionalidad (por molécula) de lo que cabría esperar para los poliésteres convencionales que tienen dichos pesos moleculares. La "funcionalidad promedio" del poliéster final de esta invención puede ser de 2,0 o mayor, tal como 2,5 o mayor, 10 o mayor, 50 o mayor, o incluso mayor. La "funcionalidad promedio" como se usa en este contexto se refiere al número promedio de grupos funcionales en el poliéster final. La funcionalidad del poliéster final se mide por el número de

20 grupos funcionales "adicionales" que permanecen sin reaccionar en el poliéster final, y no por la insaturación sin reaccionar. Se ha descubierto sorprendentemente que, en ciertas realizaciones, la concentración de grupos funcionales medida, por ejemplo, por el índice de hidroxilo, el índice de acidez, del prepolímero de poliéster final es similar a la concentración de los grupos funcionales del prepolímero de poliéster. Esto indica que los grupos funcionales terminales y/o colgantes en el prepolímero no están implicados significativamente en la reacción de polimerización. Así, en ciertas

25 realizaciones, el índice de hidroxilo o índice de acidez de los poliésteres de la presente invención puede estar en los mismos intervalos que los dados anteriormente para el prepolímero.

En ciertas realizaciones, los poliésteres de la presente invención tendrán tanto una alta funcionalidad, tal como un Mw de  $\geq 15\ 000$ , tal como 20 000 a 40 000, o más de 40 000, y una funcionalidad de  $\geq 100$  mg KOH/gm.

30

Debido a que el poliéster de la presente invención comprende funcionalidad, es adecuado para su uso en formulaciones de recubrimiento en las que los grupos funcionales están reticulados con otras resinas y/o reticuladores típicamente usados en formulaciones de recubrimiento. Por lo tanto, la presente invención se dirige además a una formulación de recubrimiento que comprende un poliéster según la presente invención y un reticulante para el mismo. El agente de reticulación, o resina o agente de reticulación, puede ser cualquier reticulante o resina de reticulación adecuada conocida en la técnica, y se elegirá para que sea reactivo con el grupo o grupos funcionales en el poliéster. Se apreciará que los recubrimientos de la presente invención se curan mediante la reacción de la funcionalidad adicional y el reticulante y no a través de la insaturación, en la medida en que exista, en el poliéster reticulable.

35

40 Los ejemplos de reticuladores adecuados incluyen resinas fenólicas, resinas amino, resinas epoxi, resinas isocianato, resinas isocianato bloqueadas, resinas de beta-hidroxi (alquil) amidas, resinas de carbamato alquiladas, poliácidos, anhídridos que incluyen anhídridos poliméricos, materiales organometálicos con función ácido, poliaminas, poliamidas, aminoplastos, condensados de melamina formaldehído, reticulantes de uretano y mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones, el reticulante es una resina fenólica que comprende una resina de fenol/formaldehído alquilado con una funcionalidad  $\geq 3$  y resinas de o-cresol/formaldehído difuncionales. Dichos reticulantes están disponibles comercialmente en Hexion como BAKELITE 6520LB y BAKELITE 7081LB.

45

Los isocianatos adecuados incluyen los isocianatos multifuncionales. Los ejemplos de poliisocianatos multifuncionales incluyen diisocianatos alifáticos como el diisocianato de hexametileno y el diisocianato de isoforona, y diisocianatos aromáticos como el diisocianato de tolueno y el diisocianato de 4,4'-difenilmetano. Los poliisocianatos pueden estar bloqueados o no bloqueados. Los ejemplos de otros poliisocianatos adecuados incluyen trímeros de isocianurato, alofanatos y uretdionas de diisocianatos y policarbodiimidias como los descritos en la solicitud de patente de Estados Unidos con número de serie 12/056,304 presentada el 27 de marzo de 2008. Los poliisocianatos adecuados son bien conocidos en la técnica y están ampliamente disponibles comercialmente. Por ejemplo, se describen poliisocianatos adecuados en la solicitud de patente de Estados Unidos con número de serie 6,316,119 en las columnas 6, líneas 19-36. Los ejemplos de poliisocianatos disponibles comercialmente incluyen DESMODUR VP2078 y DESMODUR N3390, vendido por Bayer Corporation, y TOLONATE HDT90, vendido por Rhodia Inc.

50

55

Los aminoplastos adecuados incluyen condensados de aminas y/o amidas con aldehído. Por ejemplo, el condensado de melamina con formaldehído es un aminoplasto adecuado. Los aminoplastos adecuados se conocen bien en la técnica. Un aminoplasto adecuado se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente de Estados Unidos con número de serie 6 316 119 en la columna 5, líneas 45-55.

60

Al preparar los presentes recubrimientos, el poliéster y el reticulante pueden disolverse o dispersarse en un único disolvente o una mezcla de disolventes. Puede usarse cualquier disolvente que permita que la formulación se recubra sobre un sustrato, y estos serán bien conocidos por el experto en la técnica. Los ejemplos típicos incluyen agua,

65

5 disolvente(s) orgánico(s) y/o mezclas de los mismos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen glicoles, alcoholes de éter de glicol, alcoholes, cetonas, acetatos, alcoholes minerales, naftas y/o mezclas de los mismos. Los "acetatos" incluyen los acetatos de éter de glicol. En ciertas realizaciones, el disolvente es un disolvente no acuoso. "Disolvente no acuoso" y términos similares significa que menos de 50 % del disolvente es agua. Por ejemplo, menos de 10 %, o incluso menos de 5 % o 2 %, del disolvente puede ser agua. Se entenderá que las mezclas de disolventes, que incluyen o excluyen agua en una cantidad inferior a 50 %, pueden constituir un "disolvente no acuoso". En otras realizaciones, el recubrimiento es acuoso o a base de agua. Esto significa que el 50 % o más del disolvente es agua. Estas modalidades tienen menos de 50 %, tal como menos de 20 %, menos de 10 %, menos de 5 % o menos de 2 % de disolvente.

10 En ciertas modalidades, los recubrimientos de la presente invención también comprenden un catalizador de curado. Puede usarse cualquier catalizador de curado usado típicamente para catalizar reacciones de reticulación entre resinas de poliéster y reticulantes, tales como resinas fenólicas y no hay limitaciones particulares del catalizador. Los ejemplos de dicho catalizador de curado incluyen ácido fosfórico, ácido alquil aril sulfónico, ácido dodecil benceno sulfónico, ácido dinonil naftaleno sulfónico y ácido dinonil naftaleno disulfónico. Se apreciará que los recubrimientos de la presente  
15 invención se curan principalmente mediante reticulación entre los grupos funcionales en el poliéster y el reticulante o resina de reticulación apropiados, y no por reacción de cualquier insaturación que permanezca en el poliéster.

Si se desea, la composición de recubrimiento puede comprender otros materiales opcionales bien conocidos en la técnica de formulación de recubrimientos en cualquiera de los componentes, tales como colorantes, plastificantes, partículas de resistencia a la abrasión, antioxidantes, foto estabilizadores a base de aminas impedidas, absorbentes y estabilizadores de luz UV, tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, rellenos, cosolventes orgánicos, diluyentes reactivos, catalizadores, vehículos de trituración y otros auxiliares habituales.

20 Como se usa en la presente descripción, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/o otra opacidad y/o otro efecto visual a la composición. El colorante puede añadirse al recubrimiento en cualquier forma adecuada, como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Puede usarse un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención.

25 Los colorantes ilustrativos incluyen pigmentos, tintes y tintas, tales como los usados en la industria de la pintura y/o enumerados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como también composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable bajo las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse a los recubrimientos por trituración o mezcla simple. Los colorantes pueden incorporarse por trituración en el recubrimiento mediante el uso de un vehículo de trituración, tal como un vehículo para triturar acrílico,  
30 cuyo uso será familiar para un experto en la técnica.

Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen pigmento crudo de dioxazina de carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo de sal (lagos), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, dicetopirrol pirrol rojo ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, carbón negro, fibra de carbono, grafito, otros pigmentos conductores y/o de rellenos y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "relleno de color" pueden usarse indistintamente.

40 Los ejemplos de tintes incluyen los que son a base de disolventes y/o acuosos tales como tintes ácidos, tintes azoicos, tintes básicos, tintes directos, tintes dispersos, tintes reactivos, tintes disolventes, tintes de azufre, tintes mordientes, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbena y trifenilmetano.

45 Los ejemplos de tintas incluyen pigmentos dispersos en vehículos a base de agua o miscibles con agua, como AQUA-CHEM 896 disponible comercialmente de Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponible comercialmente de la división Accurate Dispersions de Eastman Chemicals, Inc.

50 Como se indicó anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersas y/o partículas de colorante que producen un color visible y/o opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm o menos de 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse mediante la molienda de los pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de trituración que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas y los métodos para fabricarlas se identifican en la patente de Estados Unidos número 6 875 800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también pueden producirse por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de nanopartículas dentro del recubrimiento, puede usarse una dispersión de nanopartículas recubiertas de resina. Como se usa en la presente descripción, una "dispersión de nanopartículas recubiertas de resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas recubiertas de resina  
55  
60  
65

y los métodos para fabricarlos se identifican en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la solicitud provisional de Estados Unidos con número de serie 60/482,167 presentada el 24 de junio de 2003 y la solicitud de patente de Estados Unidos número de serie 11/337,062, presentada el 20 de enero de 2006.

5

Ejemplos de composiciones de efectos especiales que pueden usarse incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tal como la opacidad o la textura. En una realización, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del recubrimiento cambia cuando el recubrimiento se observa desde diferentes ángulos. Ejemplos de composiciones de efectos de color se identifican en la patente de los Estados Unidos número 6 894 086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en donde la interferencia resulte de un diferencial de índice de refracción dentro del material y no debido al índice de refracción diferencial entre la superficie del material y el aire.

10

15

En ciertas realizaciones, una composición fotosensible y/o composición fotocromática, que altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, puede usarse en los recubrimientos de la presente invención. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles pueden activarse por exposición a la radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se elimina la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En una realización, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir un color en un estado excitado. El cambio completo de color puede aparecer dentro de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Ejemplos de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen tintes fotocromáticos.

20

25

En una realización, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática pueden asociarse con y/o unirse al menos parcialmente a, tal como por enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. A diferencia de algunos recubrimientos en los que la composición fotosensible puede migrar hacia fuera del recubrimiento y cristalizarse en el sustrato, la composición fotosensible y/o composición fotocromática asociada con y/o unida al menos parcialmente a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización de la presente invención, tienen una migración mínima hacia fuera del recubrimiento. Los ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas y métodos para fabricarlos se identifican en la solicitud de los Estados Unidos con número de serie 10/892,919 presentada el 16 de julio de 2004, y se incorporan en la presente descripción como referencia.

30

35

En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para impartir el efecto visual y/o color deseado. El colorante puede comprender del 1 al 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como del 3 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso, con un por ciento en peso basado en el peso total de las composiciones.

40

Una "partícula resistente a la abrasión" es aquella que, cuando se usa en un recubrimiento, impartirá cierto nivel de resistencia a la abrasión del recubrimiento en comparación con el mismo recubrimiento que carece de partículas. Las partículas resistentes a la abrasión adecuadas incluyen partículas orgánicas y/o inorgánicas. Los ejemplos de partículas orgánicas adecuadas incluyen partículas de diamante, tales como partículas de polvo de diamante y partículas formadas a partir de materiales de carburo; los ejemplos de partículas de carburo incluyen carburo de titanio, carburo de silicio y carburo de boro. Los ejemplos de partículas inorgánicas adecuadas incluyen sílice; alúmina; silicato de alúmina; alúmina de sílice; aluminosilicato alcalino; vidrio de borosilicato; nitruros que incluyen nitruro de boro y nitruro de silicio; óxidos que incluyen dióxido de titanio y óxido de zinc; cuarzo; nefelina sienita; circón tal como en forma de óxido de circonio; buddeluyita; y eudialita. Pueden usarse partículas de cualquier tamaño, al igual que mezclas de partículas diferentes y/o partículas de tamaños diferentes. Por ejemplo, las partículas pueden ser micropartículas, que tienen un tamaño promedio de partícula de 0,1 a 50, 0,1 a 20, 1 a 12, 1 a 10 o 3 a 6 micras, o cualquier combinación dentro de cualquiera de estos intervalos. Las partículas pueden ser nanopartículas, que tienen un tamaño promedio de partículas de menos de 0.1 micras, tales como 0,8 a 500, 10 a 100, o 100 a 500 nanómetros, o cualquier combinación dentro de estos intervalos.

45

50

55

Se apreciará que el poliéster de la presente invención y el reticulante para el mismo pueden formar todo o parte de la resina formadora de película del recubrimiento. En ciertas realizaciones, una o más resinas formadoras de película adicionales también se usan en el recubrimiento. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden comprender cualquiera de una variedad de composiciones termoplásticas y/o termoestables conocidas en la técnica. Las composiciones de recubrimiento pueden ser composiciones líquidas a base de agua o a base de disolvente, o alternativamente, pueden estar en forma de partículas sólidas, es decir, un recubrimiento en polvo.

60

Las composiciones de recubrimiento termoestables o curables comprenden típicamente polímeros formadores de película o resinas que tienen grupos funcionales que son reactivos entre sí o con un agente de reticulación. La resina formadora de película adicional puede seleccionarse, por ejemplo, de polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, polímeros de polisiloxano, polímeros poliepoxi, resinas epoxi,

65

- resinas vinílicas copolímeros de estos y mezclas de estos. Generalmente, estos polímeros pueden ser cualquier polímero de estos tipos preparado por cualquier método conocido por los expertos en la técnica. Dichos polímeros pueden ser de base disolvente o dispersables en agua, emulsionables o de solubilidad en agua limitada. Los grupos funcionales en la resina formadora de película pueden seleccionarse de cualquiera de una variedad de grupos funcionales reactivos que incluyen, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (que incluye grupos isocianato bloqueados) grupos mercaptano, y combinaciones de estos. También pueden usarse mezclas apropiadas de resinas formadoras de película en la preparación de las presentes composiciones de recubrimiento.
- Las composiciones de recubrimiento termoendurecibles típicamente comprenden un agente de reticulación que puede seleccionarse de cualquiera de los reticulantes descritos anteriormente. En ciertas realizaciones, los presentes recubrimientos comprenden un polímero o resina termoestable formadora de película y un agente de reticulación para el mismo y el reticulante es el mismo o diferente del reticulante que se usa para reticular el poliéster. En ciertas otras realizaciones, se usa un polímero o resina termoestable formadora de película que tiene grupos funcionales que son reactivos consigo mismos; de esta manera, dichos recubrimientos termoendurecibles son autoreticulables.
- Los recubrimientos de la presente invención pueden comprender 1 % en peso a 100 % en peso, tal como 10 % en peso a 90 % en peso o 20 % en peso a 80 % en peso, con el % en peso basado en el peso sólido total del recubrimiento, del poliéster de la presente invención. Las composiciones de recubrimiento de la presente invención también pueden comprender 0 % en peso a 90 % en peso, tal como 5 % en peso a 60 % en peso o 10 % en peso a 40 % en peso, con el % en peso basado en el peso total de sólidos del recubrimiento, de un reticulante para la resina de poliéster. Los componentes adicionales, si se usan, pueden comprender 1 % en peso hasta 70 % en peso, o más, con el % en peso basado en el peso total de sólidos del recubrimiento.
- Las formulaciones de recubrimiento de acuerdo con la presente invención pueden tener un aumento significativo en la respuesta de curado y/o la flexibilidad de doblado, y/o una mejora notable en la deformación mecánica y/o la resistencia a la esterilización, en comparación con los poliésteres convencionales.
- En ciertas realizaciones de la presente invención, el poliéster y/o el recubrimiento que comprende el poliéster están sustancialmente libres de epoxi. Como se usa en la presente descripción, el término "sustancialmente libre de epoxi" significa que el poliéster y/o el recubrimiento que lo comprende están sustancialmente libres de epoxi, residuo de epoxi, anillos de oxirano o residuos de anillos de oxirano, bisfenol A, BADGE o aductos de BADGE, bisfenol F, BFDGE o aductos de BFDGE. En ciertas otras realizaciones de la presente invención, el poliéster y/o el recubrimiento que lo comprende están sustancialmente libres de bisfenol o residuos del mismo, que incluyen bisfenol A, bisfenol F, BADGE y BFDGE. El poliéster y/o los recubrimientos que lo comprenden también pueden estar sustancialmente libres de cloruro de polivinilo o polímeros de vinilo que contienen haluros relacionados. "Sustancialmente libre" significa que el poliéster y/o el recubrimiento comprenden 10 % en peso o menos, tal como 5 % en peso o menos, 2 % en peso o menos o 1 % en peso o menos de los compuestos en cualquiera de las formas enumeradas en la presente descripción o de otra manera conocido. Por lo tanto, se entenderá que los poliésteres y/o recubrimientos de acuerdo con la presente invención pueden comprender cantidades trazas o menores de estos componentes y aún estar "sustancialmente libres" de ellos. En otras realizaciones más, los poliésteres y/o recubrimientos que los comprenden están completamente libres de uno o más de cualquiera de los compuestos enumerados o referenciados en este párrafo, o derivados de los mismos.
- Los presentes recubrimientos pueden aplicarse a cualquier sustrato conocido en la técnica, por ejemplo, sustratos automotrices, sustratos industriales, sustratos de envasado, pisos y muebles de madera, confecciones, electrónica, incluidos carcasas y tableros de circuitos, vidrio y transparencias, equipos deportivos, incluidas las pelotas de golf. Estos sustratos pueden ser, por ejemplo, metálicos o no metálicos. Los sustratos metálicos incluyen estaño, acero, acero estañado, acero pasivado con cromo, acero galvanizado, aluminio, papel de aluminio, acero enrollado u otro metal enrollado. Los sustratos no metálicos incluyen sustratos polimérico, plástico, poliéster, poliolefina, poliamida, celulósico, poliestireno, poliacrílico, poli (naftalato de etileno), polipropileno, polietileno, nailon, EVOH, ácido poliláctico, otros sustratos poliméricos "verdes", poli (etilentereftalato) ("PET"), policarbonato, acrilobutadieno-estireno de policarbonato ("PC/ABS"), poliamida, madera, chapa, compuesto de madera, aglomerado, fibra de densidad media, cemento, piedra, vidrio, papel, cartón, textiles de cuero, tanto sintéticos como natural. El sustrato puede ser uno que ya ha sido tratado de alguna manera, como para impartir efectos visuales y/o de color.
- Los recubrimientos de la presente invención pueden aplicarse por cualquier medio estándar en la técnica, tal como electrorecubrimiento, pulverización, pulverización electrostática, inmersión, laminación, cepillado, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por flujo, extrusión.
- Los recubrimientos pueden aplicarse a un espesor de película seca de 0,04 milésimas de pulgada a 4 milésimas de pulgada, tal como de 0,1 a 2 o de 0,7 a 1,3 milésimas de pulgada. En otras realizaciones, los recubrimientos pueden aplicarse a un grosor de película seca de 0,1 milésimas de pulgada o mayor, 0,5 milésimas de pulgada o mayor, 1,0 milésimas de pulgada o mayor, 2,0 milésimas de pulgada o mayor, 5,0 milésimas de pulgada o mayor, o incluso más grueso. Los recubrimientos de la presente invención pueden usarse solos, o en combinación con uno o más recubrimientos diferentes. Por ejemplo, los recubrimientos de la presente invención pueden comprender un colorante o no y pueden usarse como imprimación, capa base y/o capa superior. Para sustratos recubiertos con múltiples

recubrimientos, uno o más de esos recubrimientos pueden ser recubrimientos como se describe en la presente descripción.

5 Se apreciará que los recubrimientos descritos en la presente descripción pueden ser composiciones de un componente ("1K"), o de múltiples componentes tales como dos componentes ("2K") o más. Se entenderá que una composición 1K se refiere a una composición en donde todos los componentes de recubrimiento se mantienen en el mismo contenedor después de la fabricación, durante el almacenamiento, etc. Un recubrimiento 1K puede aplicarse a un sustrato y curarse por cualquier medio convencional, tal como curado por calentamiento, aire forzado, y similares. Los presentes recubrimientos también pueden ser de múltiples componentes, que se entenderán como recubrimientos en los que varios componentes se mantienen por separado hasta justo antes de la aplicación. Como se indicó anteriormente, los presentes recubrimientos pueden ser termoplásticos o termoendurecibles.

15 En ciertas realizaciones, el recubrimiento es una capa transparente. Una capa transparente se entenderá como un recubrimiento que es sustancialmente transparente. Por lo tanto, una capa transparente puede tener cierto grado de color, siempre que no la haga opaca ni afecte, en ningún grado significativo, la capacidad de ver el sustrato subyacente. Las capas transparentes de la presente invención pueden usarse, por ejemplo, junto con una capa base pigmentada. La capa transparente puede modificarse mediante reacción con carbamato.

20 En ciertas otras realizaciones, el recubrimiento es una capa base. Una capa base está típicamente pigmentada; es decir, impartirá algún tipo de color y/u otro efecto visual al sustrato al que se aplica.

25 Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden aplicarse solas o como parte de un sistema de recubrimiento que puede depositarse sobre los diferentes sustratos que se describen en la presente descripción. Tal sistema de recubrimiento típicamente comprende varias capas de recubrimiento, tales como dos o más. Una capa de recubrimiento se forma típicamente cuando una composición de recubrimiento que se deposita sobre el sustrato se cura sustancialmente por métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, por calentamiento térmico). Las composiciones de recubrimiento descritas anteriormente pueden usarse en una o más de las capas de recubrimiento descritas en la presente descripción.

30 En un sistema de recubrimiento convencional usado en la industria automotriz, un sustrato pretratado se recubre con una composición de recubrimiento electrodepositable. Después que la composición de recubrimiento electrodepositable se cura, se aplica una composición de recubrimiento tapaporos sobre al menos una porción de la composición de recubrimiento electrodepositable. La composición de recubrimiento tapaporos se aplica típicamente a la capa de recubrimiento electrodepositable y se cura antes de que se aplique una composición de recubrimiento posterior sobre la composición de recubrimiento tapaporos. Sin embargo, en algunas realizaciones, el sustrato no está recubierto con una composición de recubrimiento electrodepositable. Por consiguiente, en estas realizaciones, la composición de recubrimiento tapaporos se aplica directamente sobre el sustrato. En otras realizaciones, la composición de recubrimiento tapaporos no se usa en el sistema de recubrimiento. Por lo tanto, una composición de recubrimiento de capa base que imparte color puede aplicarse directamente sobre la composición de recubrimiento electrodepositable curada.

40 En ciertas realizaciones, se deposita una capa transparente sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de capa base. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento sustancialmente transparente puede comprender un colorante pero no en una cantidad que haga que la composición de recubrimiento transparente sea opaca (no sustancialmente transparente) después de que se haya curado. En ciertos casos, el índice de opacidad de BYK de la composición curada es inferior a 50, puede ser inferior a 35 y, a menudo, es inferior a 20 medido con el uso de un medidor de brillo-opacidad de BYK disponible de BYK Chemie USA.

50 La composición de recubrimiento de la presente invención puede usarse en la capa base y/o la capa transparente descrita anteriormente.

55 En ciertas realizaciones, los recubrimientos de la presente invención pueden usarse en un sistema de recubrimiento monocapa. En un sistema de recubrimiento monocapa, se aplica una sola capa de recubrimiento sobre un sustrato (pretratado o no pretratado) que puede comprender una o más de las siguientes capas (como se describió anteriormente): una capa de recubrimiento electrodepositable o una capa de recubrimiento tapaporos. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento de la presente invención se usa en un sistema de recubrimiento monocapa.

60 Las composiciones de la presente invención también son adecuadas para su uso como recubrimientos de envases. La aplicación de diversos pretratamientos y recubrimientos de envases está bien establecida. Dichos tratamientos y/o recubrimientos, por ejemplo, pueden usarse en el caso de latas de metal, en donde el tratamiento y/o recubrimiento se usa para retardar o inhibir la corrosión, proporcionar un recubrimiento decorativo, proporcionar facilidad de manejo durante el proceso de fabricación. Pueden aplicarse recubrimientos al interior de tales latas para evitar que el contenido entre en contacto con el metal del contenedor. El contacto entre el metal y un alimento o bebida, por ejemplo, puede conducir a la corrosión de un contenedor de metal, que después puede contaminar el alimento o bebida. Esto es particularmente cierto cuando los contenidos de la lata son de naturaleza ácida. Los recubrimientos aplicados al interior de las latas de metal también ayudan a evitar la corrosión en el espacio superior de las latas, que es el área entre la línea de llenado del producto y la tapa de la lata; la corrosión en el espacio superior es particularmente problemática con productos alimenticios

que tienen un alto contenido de sal. Los recubrimientos también pueden aplicarse al exterior de latas de metal. Ciertos recubrimientos de la presente invención son particularmente aplicables para su uso con material de metal enrollado, como el material de metal enrollado del que se hacen los extremos de las latas ("material de extremo de lata"), y se hacen tapas y cierres de los extremos ("material de tapa/cierre"). Dado que los recubrimientos diseñados para su uso en el material de extremo de lata y el material de tapa/cierre se aplican típicamente antes de cortar y estampar la pieza del material de metal enrollado, son típicamente flexibles y extensibles. Por ejemplo, dicho material se recubre típicamente por ambos lados. Posteriormente, el material de metal recubierto se perfora. Para los extremos de la lata, el metal se ranura para la abertura "pop-top" y el anillo pop-top se une con un pasador que se fabrica por separado. El extremo se une al cuerpo de la lata mediante un proceso de laminación de los bordes. Se realiza un procedimiento similar para los extremos de lata de "apertura fácil". Para abrir fácilmente los extremos de la lata, una ranura sustancialmente alrededor del perímetro de la tapa permite una apertura o extracción fácil de la tapa de la lata, típicamente por medio de una lengüeta. Para tapas y cierres, el material de tapa/cierre típicamente está recubierto, tal como por recubrimiento con rodillos, y la tapa o cierre estampado fuera del material; sin embargo, es posible recubrir la tapa/cierre después de la formación. Los recubrimientos para latas sometidas a requisitos de temperatura y/o presión relativamente estrictos también deben ser resistentes a grietas, estallidos, corrosión, blanqueamiento y/o formación de ampollas.

En consecuencia, la presente invención se dirige además a un envase recubierto al menos en parte con cualquiera de las composiciones de recubrimiento descritas anteriormente. Un "envase" es cualquier cosa usada para contener otro elemento. Puede fabricarse de metal o no metal, por ejemplo, plástico o laminado, y estar en cualquier forma. En ciertas realizaciones, el envase es un tubo laminado. En ciertas realizaciones, el envase es una lata de metal. El término "lata de metal" incluye cualquier tipo de lata de metal, contenedor o cualquier tipo de receptáculo o porción del mismo que se usa para contener algo. Un ejemplo de una lata de metal es una lata de comida; el término "lata(s) de comida" se usa en la presente descripción para referirse a latas, contenedores o cualquier tipo de receptáculo o porción del mismo usados para contener cualquier tipo de comida y/o bebida. El término "lata(s) de metal" incluye específicamente latas de alimentos y también incluye específicamente "extremos de latas", que típicamente se estampan a partir del material del extremo de latas y se usan junto con el envasado de bebidas. El término "latas de metal" también incluye específicamente tapas y/o cierres metálicos tales como tapas de botellas, tapas superiores de rosca y tapas de cualquier tamaño, tapas con orejetas. Las latas de metal pueden usarse también para contener otros artículos, incluidos los productos para el cuidado personal, repelente de insectos, pintura en aerosol y cualquier otro compuesto adecuado para envasar en una lata de aerosol. Las latas pueden incluir "latas de dos piezas" y "latas de tres piezas", así como también latas de una pieza estirada y planchada; tales latas de una pieza a menudo encuentran aplicación en los productos de aerosol. Los envases recubiertos de acuerdo con la presente invención también pueden incluir botellas de plástico, tubos de plástico, envases laminados y flexibles, tales como los fabricados de PE, PP, PET. Dicho envase podría contener, por ejemplo, alimentos, pasta dental, productos para el cuidado personal.

El recubrimiento puede aplicarse al interior y/o al exterior del envase. Por ejemplo, el recubrimiento puede recubrirse con rodillo sobre el metal usado para fabricar una lata de comida de dos piezas, una lata de comida de tres piezas, material de extremo de lata y/o el material de la tapa/cierre. En algunas realizaciones, el recubrimiento se aplica a una bobina o lámina mediante recubrimiento con rodillos; el recubrimiento se cura después por calentamiento o radiación y los extremos de las latas se estampan y se fabrican en el producto terminado, es decir, los extremos de las latas. En otras realizaciones, el recubrimiento se aplica como un recubrimiento del borde en la parte inferior de la lata; dicha aplicación puede ser mediante recubrimiento con rodillos. La capa del borde funciona para reducir la fricción y mejorar el manejo durante la fabricación y/o el procesamiento continuos de la lata. En ciertas realizaciones, el recubrimiento se aplica a tapas y/o cierres; dicha aplicación puede incluir, por ejemplo, un barniz protector que se aplica antes y/o después de la formación de la tapa/cierre y/o un esmalte pigmentado aplicado posteriormente a la tapa, particularmente aquellas que tienen una costura ranurada en la parte inferior de la tapa. El material de latas decoradas también puede recubrirse parcialmente externamente con el recubrimiento descrito en la presente descripción, y el material de las latas recubiertas, decoradas se usa para formar varias latas de metal.

Los envases de la presente invención pueden recubrirse con cualquiera de las composiciones descritas anteriormente por cualquier medio conocido en la técnica, tal como pulverización, recubrimiento por rodillo, inmersión, recubrimiento por flujo; el recubrimiento también puede aplicarse mediante electrorecubrimiento cuando el sustrato es conductor. Un experto en la técnica puede determinar los medios de aplicación apropiados en función del tipo de envase que se está recubriendo y el tipo de función para la que se usa el recubrimiento. Los recubrimientos descritos anteriormente pueden aplicarse sobre el sustrato como una sola capa o como múltiples capas con múltiples etapas de calentamiento entre la aplicación de cada capa, si se desea. Después de la aplicación al sustrato, la composición de recubrimiento puede curarse por cualquier medio apropiado.

## EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención y no deben interpretarse, de ninguna manera, como limitantes de la invención.

### Ejemplo 1 Preparación de prepolímeros de poliéster insaturado

Se prepararon cuatro prepolímeros de policondensación insaturados diferentes según la presente invención. Las composiciones de reacción usadas en la preparación de los prepolímeros de poliéster insaturado son como se muestran en la Tabla 1 a continuación. El óxido de dibutilestano se usó para promover la esterificación y, en algunos prepolímeros, se añadió una pequeña cantidad de un inhibidor de radicales libres, metilhidroquinona (MEHQ), para extender la vida útil de los prepolímeros de poliéster insaturado así formados.

Tabla 1

Prepolímero	Prepolímero A	Prepolímero B	Prepolímero C	Prepolímero D	Prepolímero E	Prepolímero F
Monómeros	Relaciones de peso					
MEG	-	-	-	5,77	6,87	4,53
1,2 PD	0,99	1,02	1,16	-	-	-
1,3 BD	25,78	26,60	36,62	29,70	35,37	24,67
TMP	12,21	12,55	4,6	-	-	3,48
TPA	25,66	26,54	27,42	-	-	-
IPA	25,66	26,54	7,69	17,98	13,77	18,50
CHDA	-	-	-	43,53	33,28	44,80
MAN	-	6,74	22,52	3,02	10,71	4,02
AA	9,7	-	-	-	-	-
DBTO	0,024	0,025	0,025	0,2	0,1	
MEHQ	-	0,02	-	0,009	0,032	0,012
SnCl <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	0,15
Disolvente diluido	butilglicol	butilglicol	butilglicol	xileno	xileno	Butilglicol/propilenglicol monometil éter 1/1
Sólidos finales de resina	74 %	74 %	74 %	70 %	70 %	71 %

En la Tabla 1 anterior, MEG es monoetilenglicol; 1,2 PD es 1,2-propano diol; 1,3 BD es 1,3 butanodiol; TMP es trimetilolpropano; TPA es ácido tereftálico; IPA es ácido isoftálico; CHDA es ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico; MAN es anhídrido maleico; AA es ácido adípico; DBTO es óxido de dibutil estaño; MEHQ es metil hidroquinona; y SnCl<sub>2</sub> es cloruro estannoso.

Los prepolímeros anteriores se prepararon como se describe a continuación:

#### Prepolímero A

A. Cargar el reactor con 1,3 BD, 1,2 PG, TMP, TPA, IPA y catalizador DBTO.

B. Calentar a una temperatura máxima de 240 °C bajo una capa de nitrógeno y procesar a un índice de acidez de menos de 10 para la claridad de la resina. Mantener la temperatura máxima de la cabeza de la columna empaquetada a 102 °C para minimizar las pérdidas de glicol.

C. Enfriar a 140 °C y muestrear el índice de hidroxilo. Ajustar el índice de hidroxilo a 178 neto con 1,3 BD. Procesar con ajuste de glicol a 180 °C durante 2 horas.

D. Enfriar a 140 °C y cargar AA. Volver a calentar hasta la destilación con una temperatura máxima del reactor de 170 °C para un índice de acidez final de 40 - 42.

E. Enfriar a 110 °C y cargar el disolvente diluyente de butilglicol.

#### Prepolímero B

A. Cargar el reactor con 1,3 BD, 1,2 PG, TMP, TPA, IPA y catalizador DBTO.

## ES 2 813 848 T3

B. Calentar a una temperatura máxima de 240 ° C bajo una capa de nitrógeno y procesar a un índice de acidez de menos de 10 para la claridad de la resina. Mantener la temperatura máxima de la cabeza de la columna empaquetada a 102 ° C para minimizar las pérdidas de glicol.

5 C. Enfriar a 140 ° C y muestrear el índice de hidroxilo. Ajustar el índice de hidroxilo a 176 neto con 1,3 BD. Procesar con ajuste de glicol a 180 ° C durante 2 horas.

10 D. Enfriar a 140 ° C y cargar MAN. Volver a calentar hasta la destilación con una temperatura máxima del reactor de 160 ° C para un índice de acidez final de 40 - 42.

E. Enfriar a 110 ° C y cargar el disolvente diluyente, butilglicol, que contiene inhibidor de MEHQ.

### Prepolímero C

15 A. Cargar el reactor con 1,3 BD, 1,2 PG, TMP, TPA, IPA y catalizador DBTO.

20 B. Calentar a una temperatura máxima de 240 ° C bajo una capa de nitrógeno y procesar a un índice de acidez de menos de 10 para la claridad de la resina. Mantener la temperatura máxima de la cabeza de la columna empaquetada a 102 ° C para minimizar las pérdidas de glicol.

25 C. Enfriar a 140 ° C y cargar MAN. Volver a calentar hasta la destilación con una temperatura máxima del reactor de 200 ° C para un índice de acidez de 60 - 70.

30 D. Enfriar a 120 ° C y muestrear el índice de hidroxilo. Ajustar el índice de hidroxilo a 40 neto con 1,3 BD. Procesar con ajuste de glicol a 120 ° C durante 2 horas.

E. Volver a calentar hasta la destilación con una temperatura máxima del reactor de 200 ° C para un índice de acidez final de 40 -42.

35 F. Enfriar a 110 ° C y cargar el disolvente diluyente de butilglicol.

### Prepolímero D y E

35 A. Cargar el reactor con 1,3 BD, MEG, CHDA, IPA, MAN, MEHQ y DBTO en orden.

40 B. Calentar a una temperatura máxima de 200 ° C bajo una capa de nitrógeno y procesar hasta claridad (índice de acidez aproximadamente 40 - 50).

45 C. Enfriar el reactor a 180 ° C y muestrear el valor de hidroxilo. Ajustar el valor de hidroxilo con 1,3 BD según sea necesario (Polímero D objetivo OHV 40 - 42, Polímero E objetivo OHV 150 - 153).

D. Volver a calentar a 195 - 200 ° C y establecer la destilación azeotrópica con la adición cuidadosa de xileno.

45 E. Procesar hasta un índice de acidez final objetivo de 1 - 3.

F. Enfriar a 135 ° C y diluir con disolvente de xileno.

### Prepolímero F

50 A. Cargae el reactor con 1,3 BD, MEG, TMP, IPA, CHDA (43 % de carga) y catalizador de SnCl<sub>2</sub>.

55 B. Calentar a una temperatura máxima de 230 ° C bajo una capa de nitrógeno y procesar a un índice de acidez de menos de 10 para la claridad de la resina. Mantener la temperatura máxima de la cabeza de la columna empaquetada a 102 ° C para minimizar las pérdidas de glicol.

60 C. Enfriar a 140 ° C y cargar MeHQ, CHDA (57 % de la carga), MAN. Volver a calentar hasta la destilación con una temperatura máxima del reactor de 200 ° C, hasta un índice de acidez de 70 - 80.

65 D. Enfriar a 120 ° C y muestrear el índice de hidroxilo. Ajustar el valor de hidroxilo a -34,7 neto con 1,3 BD. Procesar con ajuste de glicol a 140 ° C durante 2 horas.

E. Volver a calentar hasta destilación, 195-200 ° C establecer destilación azeotrópica con la adición cuidadosa de xileno. Procesar hasta el índice de acidez final de 45 - 50.

65 F. Enfriar a 110 ° C y cargar el disolvente diluyente de butilglicol y propilenglicol monometil éter.

Tabla 2 (Parámetros calculados)

Código de la resina	Tipo	OHV bruto	AV	Mn	Maleico/Cadena	Tg (°C)
Prepolímero A	Ramificado	118	42	1095	-	57,4
Prepolímero B	Ramificado	118	42	1109	0,86	70
Prepolímero C	Ramificado	82	42	1092	2,81	63,8
Prepolímero D	Lineal	33	2	2500	0,9	66
Prepolímero E	Lineal	150	2	726	0,9	60,5
Prepolímero F	Ramificado	15,3	50	2304	1,08	65

5 En la Tabla 2 anterior, OHV es el índice bruto de hidroxilo (mg de hidróxido de potasio/g de prepolímero); AV es el índice de acidez (mg de hidróxido de potasio/g de prepolímero); Mn es el peso molecular promedio en número; maleico/cadena es el número promedio de dobles enlaces por cadena de prepolímero de poliéster insaturado; y Tg es la temperatura de transición vítrea.

20 El índice de acidez se determinó como sigue. La muestra se disolvió en un disolvente(s) adecuado(s). Los disolventes estándar fueron DMF o una mezcla 3/1 de xileno/metil proxitol. Los indicadores usados fueron timol ftaleína para el disolvente DMF y fenol ftaleína para xileno/metil proxitol. La solución de resina se valoró contra KOH alcohólico 0,1 N para el punto final.

25 El índice de hidroxilo se determinó como sigue. Las muestras de resina se disolvieron en un disolvente libre de hidroxilo y se añadió un exceso conocido con precisión de anhídrido acético, pero estequiométrico, disuelto en acetato de butilo. Luego las soluciones se calentaron para permitir que el anhídrido acético reaccionara con cualquier grupo hidroxilo en la resina. El exceso restante de anhídrido acético se hidrolizó luego mediante el uso de piridina y agua. Las valoraciones en blanco se llevaron a cabo sin muestra de resina. Las muestras en blanco y la solución de resina se valoraron contra KOH metanólico para determinar el índice de hidroxilo neto.

### **Ejemplo 2 Preparación de poliésteres por polimerización por radicales libres de los prepolímeros de poliéster insaturado**

35 Mediante el uso de los prepolímeros de poliéster insaturado del Ejemplo 1, los poliésteres se prepararon por polimerización por radicales libres de las cadenas de los prepolímeros de poliéster insaturado a través de sus dobles enlaces. A menos que se especifique lo contrario, la etapa de polimerización por radicales libres en los siguientes ejemplos se realizó bajo agitación a 100 °C, con una purga de nitrógeno, mediante el uso de terc-butyl-peroxi-2-etilhexanoato como el iniciador de radicales libres que tiene una vida media calculada de 22,9 minutos a 100 °C. La mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura durante 5 horas después de la adición del iniciador. Las pruebas se realizaron en los poliésteres resultantes y las pruebas y los resultados obtenidos se analizan a continuación.

#### **(a) Poliéster ligeramente ramificado con una relación funcionalidad maleica/cadena de prepolímero calculada de < 1.**

45 La polimerización por radicales libres se llevó a cabo mediante el uso de dos enfoques diferentes, el primero implicaba la adición de una sola dosis del iniciador de radicales libres y el segundo implicaba la adición de múltiples dosis del iniciador a intervalos durante el progreso de la polimerización.

50 (i) Iniciador se adiciona como una sola dosis

Se preparó una serie de resinas de poliéster mediante la adición de una solución al 50 % de iniciador en butilglicol a una solución al 50 % del prepolímero de poliéster ramificado B en butilglicol a relaciones molares de 0,1, 0,2, 0,3 y 0,9:1 de radicales iniciadores : doble enlace maleico (R\*:C=C). Las resinas de poliéster producidas como resultado se codificaron Poliéster 1, Poliéster 2, Poliéster 3 y Poliéster 4 (que gelificaron) respectivamente.

Durante cada preparación de resina, se tomaron muestras para el análisis de cromatografía de permeación de gel (GPC), 1 hora después de la adición del iniciador y al final del proceso. (ii) Múltiples dosis de iniciador

60 El poliéster 5 se preparó mediante la adición de una solución de iniciador al 50 % en butilglicol a una solución al 50 % del prepolímero ramificado B (ver las Tablas 1 y 2 anteriores) en butilglicol en una relación total de iniciador: doble enlace maleico R\*:C=C de 0,5:1 pero, en lugar de adicionar todo el iniciador de una vez, el iniciador se dividió en cinco cantidades iguales R\*:C=C de 0,1:1, con un intervalo de una hora entre cada adición de iniciador. Se tomaron muestras de resina 1 hora después de cada adición de iniciador para el análisis GPC. Estas muestras se etiquetaron Poliéster 5a, 5b, 5c, 5d y 5e respectivamente.

## (iii) Polímeros de control

También se prepararon dos polímeros de control para la comparación GPC:

5 Poliéster 6: Una solución al 50 % de Prepolímero B en butilglicol se calentó a 100 °C y se mantuvo durante tres horas sin iniciador.

10 Poliéster 7: Una solución al 50 % en butilglicol de Prepolímero A, una resina de poliéster saturado que tiene un peso molecular medio en número calculado similar Mn, OHV y AV como Prepolímero B, se calentó a 100 °C y una solución de butilglicol al 50 % de la cantidad equivalente de iniciador (0,3:1) como en la preparación de Poliéster 5c en el Ejemplo 2(a)(ii) anterior se añadió en 3 dosis separados a intervalos de una hora.

**(b) Mayor funcionalidad maleica/cadena**

15 Para investigar la influencia de una mayor funcionalidad maleica por cadena, se preparó el Poliéster 8 mediante el uso del Prepolímero de poliéster C ligeramente ramificado a una relación R\*:C=C de 0,1:1 en las mismas condiciones usadas en el Ejemplo 2(a), pero con un índice de sólidos del proceso de 60 %. El polímero comenzó a gelificar dentro de los 10 minutos posteriores a la adición del iniciador.

20 Se preparó un segundo polímero de Poliéster 9 en las mismas condiciones, pero mediante la adición de una sola dosis de iniciador a una relación R\*:C=C significativamente reducida de 0,003:1 con respecto al Prepolímero C; se tomó una muestra para GPC a las 2 horas después de la adición del iniciador. Se realizaron otras dos adiciones de iniciador a intervalos de 2 horas a una relación R\*:C=C de 0,006:1 y se tomaron muestras 2 horas después de cada adición. Las muestras recogidas se etiquetaron como Poliéster 9a, 9b y 9c respectivamente.

25

**(c) Poliésteres lineales con diferentes pesos moleculares iniciales**

30 Para investigar el efecto de la longitud inicial de la cadena de poliéster, se prepararon las siguientes resinas, a una relación R\*:C=C de 0,1:1 usando las mismas condiciones que en el Ejemplo 2(a) (i) y como disolvente una mezcla de xileno y butilglicol, para análisis GPC:

- Poliéster 10 - mediante el uso del Prepolímero D, Mn calculado 2500
- Poliéster 11 - mediante el uso del Prepolímero E, Mn calculado 726

35

**(d) Diferentes temperaturas de proceso y diferentes tipos de iniciador**

40 Para verificar que la polimerización por radicales libres puede llevarse a cabo a diferentes temperaturas de proceso y con diferentes tipos de iniciadores, también se prepararon las siguientes resinas mediante el uso del Prepolímero D (ver las Tablas 1 y 2 anteriores) a una relación R\*:C=C de 0,1:1 y luego se analizaron por GPC:

45 • Poliéster 12: reacción de polimerización a 100 °C, iniciador terc-butil-peroxi-2-etilhexanoato, vida media calculada del iniciador 22,9 minutos, cantidad total de iniciador adicionado en tres porciones iguales a intervalos de 2 horas, muestra tomada 2 horas después de la adición final.

• Poliéster 13: reacción de polimerización a 120 °C, iniciador terc-butil-peroxi-2-etilhexanoato, vida media calculada del iniciador 2,95 minutos, cantidad total de iniciador adicionado en tres porciones iguales a intervalos de 2 horas, muestra tomada 2 horas después de la adición final.

50 • Poliéster 14: reacción de polimerización a 80 °C, iniciador terc-butil-peroxi-2-etilhexanoato, vida media calculada del iniciador 223,6 minutos. Debido a la adición en una porción del iniciador de vida media mucho más larga, después de la adición del iniciador, la resina se mantuvo a 80 °C durante 8 horas y se muestreó.

55 • Poliéster 15: reacción de polimerización a 135 °C, mediante el uso de peroxibenzoato de terc-butilo como iniciador, vida media calculada del iniciador 13,0 minutos, cantidad total de iniciador adicionado en tres porciones iguales a intervalos de 2 horas, muestra tomada 2 horas después de la adición final.

60 • Poliéster 16: reacción de polimerización a 100 °C, usando peróxido de dibenzoilo como iniciador, vida media calculada del iniciador 22,3 minutos, cantidad total de iniciador adicionado en tres porciones iguales a intervalos de 2 horas, muestra tomada 2 horas después de la adición final.

**(e) Poliéster preparado en una mezcla acuosa**

65 Para verificar que la polimerización por radicales libres puede llevarse a cabo en mezclas acuosas, se preparó la siguiente resina mediante el uso del Prepolímero F (ver las Tablas 1 y 2 anteriores). La solución de prepolímero F (43,2 g) se mezcló

5 con dimetilaminoetanol (2,4 g), luego se añadió agua (54,4 g) y la mezcla resultante se usó en la polimerización. La polimerización se llevó a cabo a una relación R\*:C=C de 0,1:1 con iniciador terc-butil-peroxi-2-etilhexanoato, reacción de polimerización a 90 °C, vida media calculada del iniciador 69,4 minutos, cantidad total de iniciador adicionado en 1 hora de alimentación, mantenida a 90 °C durante 2 horas después del final de la adición. Se tomaron muestras a intervalos de 15 minutos durante la alimentación y luego a 1 hora y 2 horas después de la alimentación. Los detalles de estas muestras, 17a, 17b, 17c, 17d, 17e y 17f se dan en la Tabla 3 a continuación y todos muestran evidencia de aumento en el peso molecular del prepolímero inicial.

10 Los pesos moleculares promedio en peso Mw se determinaron por GPC (con referencia al poliestireno) para los polímeros preparados en los Ejemplos 2(a) a 2(d) anteriores. Se calculó el factor de aumento de Mw en comparación con los prepolímeros iniciales respectivos. Estos resultados se tabulan en la Tabla 3 más abajo.

**Tabla 3**

Resinas	R*:C=C Total	Comentarios sobre muestras	Mw	aumento n x Mw
Prepolímero B	-	PE inicial	2684	-
Poliéster 1	0,1	Adición única	3761	1,4
Poliéster 2	0,2	Adición única	5616	2,09
Poliéster 3	0,3	Adición única	11,180	4,17
Poliéster 5a	0,1	1 <sup>ra</sup> dosis	3,359	1,25
Poliéster 5b	0,2	2 <sup>da</sup> dosis	5,019	1,87
Poliéster 5c	0,3	3 <sup>era</sup> dosis	9,680	3,61
Poliéster 5d	0,4	4 <sup>ta</sup> dosis	35,140	13,09
Poliéster 5e	0,5	5 <sup>ta</sup> dosis	239,600	89,27
Prepolímero C	-	PE inicial	8,545	-
Poliéster 9a	0,003	1 <sup>ra</sup> dosis	19,690	2,3
Poliéster 9b	0,009	2 <sup>da</sup> dosis	72,490	8,48
Poliéster 9c	0,015	3 <sup>era</sup> dosis	3,403,000	398,24
Prepolímero D	-	PE inicial	3,322	-
Poliéster 10	0,1	Adición única	11,220	3,38
Prepolímero E	-	PE inicial	928	-
Poliéster 11	0,1	Adición única	3,590	3,87
Prepolímero B	-	PE inicial	2,684	-
Poliéster 6	0	Sin iniciador	2,691	Ningún cambio
Prepolímero A	-	PE inicial	3,118	-
Poliéster 7	0,3	Sin maleico	3,118	Ningún cambio
Prepolímero D'(nota 1)		PE inicial	2,380	-
Poliéster 13	0,1	120 °C	4,999	2,10
Poliéster 12	0,1	100 °C	4,762	2,00
Poliéster 14	0,1	80 °C	3,588	1,51
Poliéster 15	0,1	135 °C	8,572	3,60
Poliéster 16	0,1	100 °C	6,001	2,52
Prepolímero F	-	PE inicial	12900	-
Poliéster 17a	0,025	15 minutos de alimentación	13870	1,08
Poliéster 17b	0,05	30 minutos de alimentación	22050	1,71
Poliéster 17c	0,075	45 minutos de alimentación	38280	2,97

	Poliéster 17d	0,1	Alimentación al final	76750	5,95
	Poliéster 17 e	0,1	1 hora de espera	218500	16,94
5	Poliéster 17f	0,1	2 horas de espera	195200	15,13
<b>Nota 1 Prepolímero D' es el segundo lote de Prepolímero D</b>					

10 Como confirmación de que el proceso de polimerización por radicales libres no afectó a los otros grupos funcionales, hidroxilo y carboxilo, se comparó el índices de hidroxilo y el índice ácido del poliéster 12 (R\*:C=C 0,1:1) con el prepolímero de poliéster insaturado inicial D'. Los resultados, dados en mg KOH/g de resina, son los siguientes:

		OHV neto	AV	OHV bruto
15	Prepolímero D'	40,2	2,1	42,3
	Poliéster 12	40,0	2,5	42,5

20 Los resultados muestran que no hubo reducción en el índice de hidroxilo después de la polimerización por radicales libres, pero hubo un ligero aumento en el índice de acidez. Sin embargo, la cromatografía de gases del poliéster polimerizado con niveles más altos de terc-butil peroxi-2-etilhexanoato había mostrado la presencia de t-butanol y ácido 2-etilhexanoico en el polímero final. El ligero aumento en el índice de acidez del poliéster 12 es más probable que se deba a la formación de ácido 2-etil hexanoico a partir del terc-butil peroxi-2-etilhexanoato durante el proceso en lugar de un cambio en los grupos carboxilo en el prepolímero.

25 Los resultados de GPC expuestos en la Tabla 3 anterior confirman que la adición de iniciadores de radicales libres a prepolímeros de poliéster insaturado según la presente invención da como resultado la preparación de poliésteres que tienen un aumento significativo en el peso molecular promedio en peso Mw en comparación con el prepolímero inicial. Junto con el hecho demostrado anteriormente, que otros grupos funcionales en el prepolímero permanecen relativamente no afectados, la polimerización por radicales libres de prepolímeros de poliéster insaturado como se describe en esta invención permitirá que se obtengan poliésteres con una combinación de funcionalidad promedio y peso molecular que no se han sido previamente alcanzable por otros métodos convencionales. El prepolímero de partida puede ser lineal, ramificado, tener un peso molecular inicial diferente (longitud de la cadena) y tener diferentes números de dobles enlaces por cadena, para dar diferentes poliésteres resultantes según la presente invención y en todos los casos se observa un incremento del peso molecular. El aumento de peso molecular promedio en peso Mw puede alcanzarse mediante el uso de uso de diferentes tipos de iniciadores de radicales libres y a diferentes temperaturas.

40 No hubo cambios en el peso molecular promedio en peso Mw de las dos resinas de control, Poliéster 6 (sin iniciador) y Poliéster 7 (sin dobles enlaces en el prepolímero de poliéster inicial), lo que indica que la polimerización es específica de los grupos insaturados en el prepolímero de poliéster inicial en presencia de un iniciador de radicales libres y no una faceta de las condiciones del proceso.

45 El peso molecular promedio en peso Mw aumentó con los niveles crecientes de iniciador, independientemente de si el iniciador se adicionó en una sola adición o se adicionó en múltiples dosis. Sin embargo, niveles de iniciador excesivamente altos pueden conducir a la gelificación de la resina, como se demuestra en el Poliéster 4 (relación R\*:C=C de 0,9:1). Además, el mayor número promedio 2,81 de dobles enlaces por cadena del Prepolímero C necesitó significativamente menos iniciador para alcanzar un peso molecular promedio en peso Mw casi en el punto de gelificación (ver Poliéster 9). Esto sugiere que el aumento de peso molecular promedio en peso Mw también puede estar influenciado por el número promedio de dobles enlaces por cadena de prepolímero.

### 50 **Ejemplo 3 Prueba de resinas para recubrimientos de envases**

55 Algunos de los poliésteres polimerizados por radicales libres preparados en los Ejemplos 2(a) a 2(d) anteriores, junto con los prepolímeros de poliéster iniciales respectivos, se hicieron reaccionar con BAKELITE 6520LB, una resina de fenol/formaldehído alquilado (funcionalidad  $\geq 3$ ) y BAKELITE 7081LB, una resina de o-cresol/formaldehído no alquilada (difuncional), a diferentes niveles de las resinas fenólicas y con diferentes niveles de catalizador de ácido fosfórico para dar una gama de formulaciones de recubrimiento según la presente invención. Las cantidades de resina y catalizador de ácido fosfórico que se usan y el disolvente empleado se dan en los resultados que se presentan a continuación.

60 Las formulaciones de recubrimiento así preparadas se aplicaron mediante un revestidor de barra de alambre sobre paneles de hojalata de 0,22 mm y se curaron en un horno de caja de laboratorio. Los intervalos de temperatura y tiempo de curado elegidos fueron de 4 a 12 minutos y de 160 a 200 °C respectivamente, con un punto central de 8 minutos y 180 °C.

65 Los paneles curados de las diferentes muestras se sometieron a las siguientes pruebas comúnmente usadas para evaluar los recubrimientos de envases:

- Frotaciones con metiletilcetona (MEK): para comparación de curado y resistencia química.
  - Prueba de plegado cuneiforme - para verificar la flexibilidad de plegado, la integridad de la película y la red de películas.
  - Estirado en caja - para comparar la deformación mecánica.
  - Esterilización - (90 min a 121 °C en agua y vapor).
- 5
- 10 Frotaciones con MEK: un panel de la película curada se frota de un lado a otro en una dirección lineal (contado como 1 doble frotación) mediante el uso de un trozo de algodón empapado en MEK hasta que el recubrimiento se haya eliminado o se hayan alcanzado 200 frotaciones dobles. Se registra el número de frotamientos dobles.
- 15 Plegado cuneiforme: se forma una tira de panel recubierto de 10 cm de largo x 4 cm de ancho en forma de U en una barra de metal de 6 mm, la pieza en forma de U se coloca en un hueco cónico y se deja caer un peso de metal de 2 kg sobre la pieza de prueba desde una altura de 60 cm para formar una forma de cuña. Después de la inmersión en una solución de sulfato de cobre acidificada durante 2 minutos, la pieza de prueba se enjuaga en agua corriente y se evalúa visualmente para detectar grietas. La longitud de la película a lo largo del pliegue sin agrietarse se registra como un porcentaje de la longitud total de la pieza de prueba.
- 20 Estirado en caja: se coloca un panel recubierto en una prensa de estampado para producir una pequeña caja cuadrada (21 mm de profundidad). Las esquinas de la caja se evalúan visualmente para detectar cualquier ruptura del recubrimiento. El resultado se registra como un promedio de la profundidad de estirado sin ruptura.
- 25 Esterilización: se coloca un panel recubierto en una parte del recipiente tapado relleno con agua del grifo con la mitad del panel sumergido y la otra mitad del panel por encima de la línea de flotación. Luego se coloca el recipiente dentro de un autoclave y se calienta a la temperatura y duración descritas. El recubrimiento se evalúa para detectar cualquier defecto en la película y se clasifica de 0 a 10 (0 = sin defectos, 10 = ruptura severa del recubrimiento).
- 30 Para evaluar el uso potencial de las formulaciones de resinas polimerizadas por radicales libres en recubrimientos a base de agua, se neutralizó el Poliéster 2, Poliéster 3 y el Prepolímero B inicial con diferentes cantidades de dimetiletanolamina y se diluyeron con agua desionizada.

### Resultados de la prueba de recubrimientos de envases

35 Las pruebas se realizaron en las siguientes tres resinas: Prepolímero B (prepolímero de poliéster inicial), Poliéster 2 (R\*:C=C 0,2:1) y Poliéster 5 (R\*:C=C 0,5:1) (ver Tablas 1 a 3 anteriores) para medir el rendimiento de los poliésteres de la presente invención obtenido por la polimerización por radicales libres del prepolímero de poliéster inicial medido contra dicho prepolímero de poliéster inicial. Las pruebas realizadas incluyeron la reticulación de los poliésteres con dos resinas fenólicas alternativas, el recubrimiento de las formulaciones resultantes sobre un sustrato de prueba, el curado de las formulaciones de recubrimiento y luego la comparación del rendimiento de los recubrimientos con el uso de técnicas industriales estándar.

40

#### (a) Respuesta a la catálisis

45	Catalizador usado:	Ácido fosfórico - en milimoles por 100 g de sólidos de resina (mmol phr)	
	Condiciones de cuado:	8 minutos a 180 °C	
50	Sustrato:	0,22mm 2,8/2,8 acero estañado	
	Peso de la película:	5-6 gramos/m <sup>2</sup> (gsm)	
	Resinas fenólicas:	BAKELITE 6520LB (funcionalidad ≥ 3) BAKELITE 7081LB (funcionalidad = 2)	
55	Nivel fenólico:	6520LB	25,5 % del total de sólidos aglutinantes
		7081LB	19,3 % del total de sólidos aglutinantes
60	Pruebas:	Frotaciones dobles con MEK: cantidad de frotaciones antes de retirar la película Plegado cuneiforme: % del recubrimiento sin fractura.	

65

# ES 2 813 848 T3

Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4

<b>Con BAKELITE 6520LB</b>		<b>Catalizador mmol phr</b>	<b>Frotamientos dobles con MEK</b>	<b>Plegado cuneiforme</b>
<b>Prepolímero B</b>	Muestra B-1	<b>0</b>	10	44 %
	Muestra B-2	<b>1</b>	6	26 %
	Muestra B-3	<b>5</b>	20	76 %
	Muestra B-4	<b>10</b>	20	72 %
<b>Poliéster 2</b>	Muestra 2-1	<b>0</b>	14	72 %
	Muestra 2-2	<b>1</b>	23	75 %
	Muestra 2-3	<b>5</b>	118	83 %
	Muestra 2-4	<b>10</b>	200	73 %
<b>Poliéster 5</b>	Muestra 5-1	<b>0</b>	45	74 %
	Muestra 5-2	<b>1</b>	75	85 %
	Muestra 5-3	<b>5</b>	200	84 %
	Muestra 5-4	<b>10</b>	200	89 %

Tabla 5

<b>Con BAKELITE 7081LB</b>		<b>Catalizador mmol phr</b>	<b>Frotamientos dobles con MEK</b>	<b>Plegado cuneiforme</b>
<b>Prepolímero B</b>	Muestra B-5	<b>0</b>	1	0 %
	Muestra B-6	<b>1</b>	1	0 %
	Muestra B-7	<b>5</b>	5	66 %
	Muestra B-8	<b>10</b>	5	0 %
<b>Poliéster 2</b>	Muestra 2-5	<b>0</b>	1	0 %
	Muestra 2-6	<b>1</b>	2	0 %
	Muestra 2-7	<b>5</b>	18	78 %
	Muestra 2-8	<b>10</b>	10	9 %
<b>Poliéster 5</b>	Muestra 5-5	<b>0</b>	5	0 %
	Muestra 5-6	<b>1</b>	40	69 %
	Muestra 5-7	<b>5</b>	40	88 %
	Muestra 5-8	<b>10</b>	60	86 %

También se realizaron pruebas adicionales con el uso de diferentes cantidades de resina fenólica.

Catalizador usado: 5 mmol phr de ácido fosfórico  
 Condición de curado: 8 minutos a 180 °C  
 Sustrato: 0,22mm 2,8/2,8 acero estañado  
 Peso de la película: 5-6 gsm  
 Resinas fenólicas: BAKELITE 6520LB (funcionalidad ≥ 3)  
 BAKELITE 7081LB (funcionalidad = 2)

# ES 2 813 848 T3

Pruebas: Frotaciones dobles con MEK: cantidad de frotaciones antes de retirar la película  
 Plegado cuneiforme: % del recubrimiento sin fractura.  
 Estirado en caja - mm pasado (estirado máximo 21 mm)

Los resultados se muestran en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6

Con 5 mmol de catalizador phr		% 6520LB en sólidos	Frotamientos dobles con MEK	Plegado cuneiforme	Estirado en caja (mm)
<b>Prepolímero B</b>	Muestra B-9	0	1	0 %	5,8
	Muestra B-10	14,6	14	81 %	7,3
	Muestra B-11	25,5	20	76 %	4,5
	Muestra B-12	40,6	200	75 %	2,8
	Muestra B-13	50,6	200	64 %	2
<b>Poliéster 2</b>	Muestra 2-9	0	1	0 %	5,9
	Muestra 2-10	14,6	56	77 %	7,6
	Muestra 2-11	25,5	118	83 %	4,9
	Muestra 2-12	40,6	200	72 %	2,5
	Muestra 2-13	50,6	200	62 %	1,4
<b>Poliéster 5</b>	Muestra 5-9	0	3	0 %	11,0
	Muestra 5-10	14,6	200	90 %	8,0
	Muestra 5-11	25,5	200	94 %	5,0
	Muestra 5-12	40,6	200	77 %	3,0
	Muestra 5-13	50,6	200	68 %	3,0

Tabla 7

Con 5 mmol de catalizador phr		% 7081LB en sólidos	Frotamientos dobles con MEK	Plegado cuneiforme	Estirado en caja (mm)
<b>Prepolímero B</b>	Muestra B-14	0	1	0 %	5,8
	Muestra B-15	10,7	1	0 %	8
	Muestra B-16	19,3	5	66 %	6,3
	Muestra B-17	32,4	20	73 %	8,5
	Muestra B-18	41,8	15	58 %	8,3
<b>Poliéster 2</b>	Muestra 2-14	0	1	0 %	5,9
	Muestra 2-15	10,7	2	1 %	6,1
	Muestra 2-16	19,3	18	78 %	5,8
	Muestra 2-17	32,4	24	76 %	7,5
	Muestra 2-18	41,8	36	63 %	8,1
<b>Poliéster 5</b>	Muestra 5-14	0	3	0 %	11,0
	Muestra 5-15	10,7	50	81 %	10,0
	Muestra 5-16	19,3	40	88 %	9,0
	Muestra 5-17	32,4	63	79 %	9,0
	Muestra 5-18	41,8	95	68 %	8,0

De los resultados de las pruebas de frotación con MEK y plegado cuneiforme, como se muestra en las Tablas 4 y 5, queda claro que la flexibilidad de curado y plegado, que es indicativa de la extensión de la red de película, mejora significativamente a medida que aumenta el peso molecular y la funcionalidad/cadena de la resina.

5 Para los recubrimientos obtenidos del Poliéster 5 de peso molecular más alto con el fenólico polifuncional, debido al aumento de la funcionalidad/cadena en los poliésteres de peso molecular mejorado de la presente invención, se necesita un nivel más bajo de reticulante fenólico para lograr la mejora en red de películas (ver Tabla 6).

10 La flexibilidad del estirado en caja del recubrimiento obtenido con el reticulador fenólico difuncional y el mismo poliéster también es notablemente mejor que el obtenido con el prepolímero fenólico difuncional y el Poliéster 2 de bajo peso molecular (ver Tabla 7).

**(b) Resistencia a la esterilización (90 minutos/121 °C en agua corriente)**

15 Catalizador usado: 5 mmol phr de ácido fosfórico  
 Condición de curado: 4-12 minutos a 160-200 °C  
 Sustrato: 0,22mm 2,8/2,8 acero estañado  
 20 Resinas fenólicas: BAKELITE 6520LB (funcionalidad ≥ 3)  
 BAKELITE 7081LB (funcionalidad = 2)

25 Las muestras que dieron los resultados de plegado cuneiforme más altos de cada resina de poliéster anterior se recubrieron y se curaron durante diferentes tiempos y a diferentes temperaturas. Los paneles recubiertos se colocaron en una jarra Kilner, con la mitad inferior del panel sumergida en agua corriente y la mitad superior del panel por encima de la línea de flotación, y se esterilizaron en un autoclave.

30 Pruebas: 90 minutos a 121 °C en agua corriente  
 Inspección visual del panel expuesto al vapor y sumergido.  
 0 = sin defectos, 10 = descomposición completa de la película

35 Resinas probadas:

**Prepolímero B:** Con 14,6 % 6520LB (Muestra B-10)  
 Con 32,4 % 7081LB (Muestra B-17)  
 40 **Poliéster 2:** Con 25,5 % 6520LB (Muestra 2-11)  
 Con 19,3 % 7081LB (Muestra 2-16)  
 45 **Poliéster 5:** Con 25,5 % 6520LB (Muestra 5-11)  
 Con 19,3 % 7081LB (Muestra 5-16)

Los resultados se muestran en las Tablas 8 y 9.

Tabla 8

50	Con BAKELITE 6520LB		Condiciones de curado del recubrimiento	Esterilización de agua (90min./121 °C)	
				Vapor	Sumergido
55	Prepolímero B		4 min./160 °C	9	9
		Muestra B-10	12 min./160 °C	3	2
			8 min./180 °C	3	3
			4 min./200 °C	3	0
			12 min./200 °C	3	3
60	Poliéster 2		4 min./160 °C	3	3
		Muestra 2-11	12 min./160 °C	2	3
			8 min./180 °C	3	0
65					

5	<b>Poliéster 2</b>		4 min./200 °C	3	3
			12 min./200 °C	3	<b>0</b>
10	<b>Poliéster 5</b>		4 min./160 °C	9	2
		<b>Muestra 5-11</b>	12 min./160 °C	2,5	2,5
			8 min./180 °C	2,5	0
			4 min./200 °C	2	0
			12 min./200 °C	0	0

Tabla 9

<b>Con BAKELITE 7081LB</b>		<b>Condiciones de curado del recubrimiento</b>	<b>Esterilización de agua (90min./121 °C)</b>			
			<b>Vapor</b>	<b>Sumergido</b>		
20	<b>Prepolímero B</b>		4 min./160 °C	8,75	9	
		<b>Muestra B-17</b>		12 min./160 °C	3	3
				8 min./180 °C	2	3
				4 min./200 °C	3	3
				12 min./200 °C	2	<b>0</b>
30	<b>Poliéster 2</b>		4 min./160 °C	5	9,25	
		<b>Muestra 2-16</b>		12 min./160 °C	3	3
				8 min./180 °C	2	<b>0</b>
				4 min./200 °C	3	3
				12 min./200 °C	3	3
35	<b>Poliéster 5</b>		4 min./160 °C	2	<b>0</b>	
		<b>Muestra 5-16</b>		12 min./160 °C	2	2
				8 min./180 °C	2	<b>0</b>
				4 min./200 °C	3	<b>0</b>
				12 min./200 °C	2	2

45 El peso molecular más alto y la funcionalidad/cadena de resina de Poliéster 5 dio una mejora notable en el rendimiento en la fase sumergida. El curado a 12 minutos/200 °C con el fenólico polifuncional en realidad pasó la prueba de esterilización, mientras que la resina de menor peso molecular formada con el prepolímero de poliéster falló en la fase de vapor o en la fase sumergida.

50 **(c) Conversión a un poliéster a base de agua**

El prepolímero B, el Poliéster 2 y el Poliéster 5 tienen un AV calculado de 42. El prepolímero B inicial necesitó una neutralización del 70 % con dimetiletanolamina para producir una solución transparente en agua desionizada. Sin embargo, los poliésteres de alto peso molecular de la invención, Poliéster 2 y Poliéster 5, solo requirieron una neutralización del 50 % para lograr una solución transparente cuando se diluyeron con la misma cantidad de agua desionizada. Esto confirma además que el número de grupos ácidos/cadena se ha incrementado como resultado de la polimerización radical.

60 Aunque anteriormente se han descrito realizaciones particulares de esta invención para propósitos de ilustración, será evidente para los expertos en la técnica que pueden hacerse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones que se anexan.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un poliéster reticulable preparado por polimerización por radicales libres de los dobles enlaces de un prepolímero de poliéster insaturado, en el que la funcionalidad promedio en número de la insaturación en el prepolímero es de 0,05 a 25, y en el que el poliéster no comprende (met)acrilato o residuos del mismo.
2. El poliéster de la reivindicación 1, en el que la funcionalidad promedio en número de la insaturación en el prepolímero es de 0,1 a 5,0.
- 10 3. El poliéster de la reivindicación 1, en el que el poliéster reticulable tiene un  $M_w \geq 10\ 000$ , preferentemente  $\geq 50\ 000$ , determinado por GPC (con referencia al poliestireno).
- 15 4. El poliéster de la reivindicación 1, en el que el poliéster reticulable tiene una funcionalidad promedio de 2 o más; o en el que los grupos funcionales en el poliéster reticulable comprenden grupos hidroxilo, grupos ácidos o combinaciones de los mismos.
- 20 5. El poliéster de la reivindicación 1, en el que el prepolímero se prepara por policondensación de a) un poliácido, y/o un éster y/o anhídrido del mismo; y b) un poliol, en el que a y b son insaturados, en el que preferentemente dicho poliácido comprende ácido maleico, fumárico y/o itacónico, y/o el o los ésteres y/o anhídridos del mismo, en el que preferentemente la única insaturación en el prepolímero de poliéster se deriva del poliácido.
- 25 6. El poliéster de la reivindicación 1, en el que el prepolímero comprende un poliácido aromático, en el que preferentemente el poliácido aromático comprende ácido tereftálico, ácido isoftálico y/o anhídrido trimelítico.
- 30 7. El poliéster de la reivindicación 1, en el que el poliéster comprende un copolímero de un primer prepolímero de poliéster insaturado y un segundo prepolímero de poliéster insaturado que comprende uno o más componentes diferentes del primer prepolímero de poliéster; o un copolímero de un primer prepolímero de poliéster insaturado y un segundo prepolímero de poliéster insaturado que comprende los mismos componentes que el primer prepolímero de poliéster, con los componentes de cada prepolímero de poliéster en diferentes proporciones.
8. El poliéster de la reivindicación 1, en el que el poliéster no es un poliéster de ácido acil succínico.
- 35 9. El poliéster de la reivindicación 1, en el que el poliéster es ramificado o lineal.
- 40 10. Un recubrimiento que comprende:  
a) el poliéster de la reivindicación 1; y  
b) un reticulante para el mismo.
- 45 11. El recubrimiento de la reivindicación 10, en el que el recubrimiento es  
- líquido; en el que el recubrimiento es preferentemente a base de disolvente o a base de agua; o  
- polvo.
12. Un sustrato recubierto al menos en parte con el recubrimiento de la reivindicación 10.
13. El sustrato de la reivindicación 12, en el que el sustrato es metálico o no metálico.
14. Un envase recubierto al menos en parte con el recubrimiento de la reivindicación 10.
- 50 15. El envase de la reivindicación 14, en el que el envase es una lata de metal.