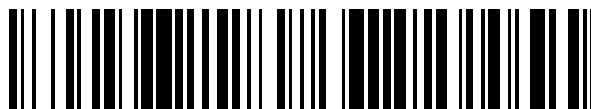


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 655**

51 Int. Cl.:

C08G 18/75	(2006.01) C08J 5/18	(2006.01)
C08G 18/67	(2006.01)	
C08G 18/34	(2006.01)	
C08G 18/66	(2006.01)	
C08G 18/42	(2006.01)	
C08G 18/81	(2006.01)	
C08G 18/08	(2006.01)	
C08G 18/48	(2006.01)	
C08G 18/40	(2006.01)	
C08G 18/70	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2015** **PCT/EP2015/053924**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015** **WO15128373**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2015** **E 15706041 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** **EP 3110868**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano curables producidas a partir de recursos renovables**

30 Prioridad:

28.02.2014 US 201461946016 P
30.04.2014 US 201461986170 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2020

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

KLANG, JEFFREY;
LU, JIN;
VAPPALA, INDU y
HE, YUHONG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 773 655 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

Dispersiones acuosas de poliuretano curables producidas a partir de recursos renovables

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano curables producidas a partir de recursos renovables. Más específicamente, la presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano curables producidas a partir de polioles a base de 1,4:3,6-dianhidrohexitol.

Las dispersiones de poliuretano tienen muchos usos en la industria. Por ejemplo, las dispersiones de poliuretano se pueden utilizar para revestir madera, plástico, metal, vidrio, fibras, textiles, cuero, piedra, hormigón cerámico o material compuesto y otros sustratos para proporcionar protección frente a los efectos mecánicos, químicos y/o medio ambientales. Las dispersiones de poliuretano también se pueden utilizar para adhesivos, selladores, tintas y otras aplicaciones, incluidas las aplicaciones cosméticas.

Las dispersiones de poliuretano se producen típicamente formando primero un prepolímero de poliuretano, que comprende grupos terminales, tales como grupos isocianato (NCO), que pueden sufrir reacciones de extensión de cadena posteriores. El prepolímero de poliuretano o simplemente prepolímero se forma generalmente haciendo reaccionar un exceso de un isocianato con un poliol para formar el prepolímero terminado en isocianato.

El poliol proporciona típicamente flexibilidad y elasticidad al poliuretano. Se han realizado intentos para utilizar recursos renovables, tal como, por ejemplo, aceites vegetales, pero dichos intentos han dado como resultado poliuretanos blandos que carecen de la dureza mecánica y resistencia química deseada en muchas aplicaciones.

También se han llevado a cabo intentos para utilizar dispersiones de poliuretano utilizando isosorbida. Debido a su estructura, la isosorbida produce fragilidad en los poliuretanos.

Chang *et al.*, ("*Linseed-oil-based waterborne UV/air dual-cured wood coatings*", *Progress in Organic Coatings* 76 (2013), 1024-1031) describen una dispersión de poliuretano curable por UV producidas a partir de aceite de linaza, un aceite vegetal.

Xia *et al.*, ("*Soybean Oil-Isosorbide-Based Waterborne Polyurethane-Urea Dispersions*", *ChemSusChem* 2011, 4, 386-391) describen una dispersión de poliuretano convencional producida a partir de un derivado de aceite de soja e isosorbida. La isosorbida se utiliza como un extensor de cadena monomérico y no como parte del poliol. La dispersión de poliuretano descrita por Xia *et al.*, no es curable por UV.

El documento de patente WO 2011/047369 describe una dispersión de poliuretano preparada utilizando un triglicérido epoxidado o parcialmente epoxidado, tal como aceite de soja epoxidado.

La patente de EE.UU. nº 8.106.148 describe polioles de poliéster que incorporan isosorbida para su uso en revestimientos en polvo. Los polioles de poliéster incluyen ingredientes no renovables tal como ftalatos para lograr las propiedades deseadas. La patente de EE.UU. nº 8.106.148 no describe composiciones curables por UV.

El documento de patente WO 2011/098272 describe dispersiones de poliuretano basadas en diisocianatos renovables, que incluyen diisocianatos basados en isosorbidas. El documento de patente WO 2011/098272 no describe dispersiones de poliuretano curables por UV.

La solicitud patente de EE.UU. publicada nº 2005/0143549 describe poliuretanos formados a partir de polioles de poliéster. Los polímeros de poliéster se forman a partir de un ácido graso dímero y/o un diol de ácido graso dímero y se pueden formar adicionalmente a partir de un 1,4:3,6-dianhidrohexitol, tal como isosorbida. El poliuretano se utiliza como adhesivo termofusible.

Por lo tanto, existe la necesidad de encontrar una dispersión de poliuretano basada en recursos renovables que proporcione un poliuretano que tenga una resistencia mecánica y resistencia química deseable que no sea blanda o quebradiza.

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano curables y a métodos para producir dichas dispersiones acuosas de poliuretano.

Un aspecto de la presente invención se refiere a un método para producir una dispersión acuosa de poliuretano curable, que comprende:

i) hacer reaccionar al menos un componente de poliol a) que comprende a1) un poliol no iónico, a2) al menos un poliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico que comprende un grupo ácido o sal del mismo y a3) al menos un monoalcohol o poliol etilénicamente insaturados con b) al menos un poliisocianato, en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato es superior con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) de dicho al menos un componente de poliol a), en donde dicho al menos un componente de poliol a) comprende, en particular, en el poliol no iónico a1), átomos de carbono procedentes de recursos renovables, dicho poliol a1) se deriva de un 1,4:3,6-dianhidrohexitol y en donde dicho al menos un monoalcohol y/o poliol etilénicamente insaturados a3) es un monoalcohol o poliol etilénicamente insaturados reactivos con isocianato seleccionados del grupo que

consiste en poliéster (met)acrilatos, epoxi (met)acrilatos, poliéter (met)acrilatos, poliuretano (met)acrilatos y otros (met)acrilatos que contienen grupo hidroxilo;

ii) neutralizar al menos en parte, preferiblemente en su totalidad los grupos ácidos de dicho poliol a2) con un agente neutralizante y agitar para obtener una dispersión acuosa de prepolímero de poliuretano; y

- 5 iii) extender la cadena de dicho prepolímero de la etapa ii) haciéndolo reaccionar con un extensor de cadena reactivo con isocianato.

La presente invención también abarca una dispersión acuosa de un prepolímero de poliuretano que se puede obtener al final de dicha etapa ii) de dicho método como se definió anteriormente.

- 10 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un poliuretano curable, en donde dicho poliuretano curable se forma mediante la reacción de a) al menos un componente de poliol que comprende a1) un poliol no iónico, a2) al menos un poliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico que comprende un grupo ácido o una sal del mismo y a3) al menos un monoalcohol y/o poliol etilénicamente insaturados, con b) al menos un poliisocianato, en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato es superior con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) del al menos un componente de poliol a), en donde a1), a2) y a3) en dicho al menos un
15 componente de poliol a) son como se definieron previamente, en donde dicho grupo ácido de poliol a2) está, ya sea en forma ácida o en forma al menos parcialmente neutralizada y preferiblemente en forma neutralizada (forma completamente neutralizada), y dicha reacción se continúa con una reacción de extensión con un extensor de cadena reactivo con isocianato en una segunda etapa.

- 20 La presente invención también se refiere a composiciones acuosas curables que comprenden como aglutinante curable al menos una dispersión acuosa de poliuretano como se definió anteriormente de acuerdo con la presente invención.

- 25 La presente invención también se refiere al uso de las dispersiones acuosas de poliuretano de la presente invención en revestimientos, en particular pinturas, barnices, tintas o en adhesivos, selladores y modificadores de superficie, así como poliuretano curado resultante de (o producido a partir de) las dispersiones acuosas de poliuretano descritas en la presente memoria.

La Figura 1 es un esquema de un procedimiento de síntesis para formar una dispersión de poliuretano curable por UV utilizando un poliol de base biológica.

- 30 Un aspecto de la presente descripción se refiere a una dispersión acuosa de poliuretano curable formada haciendo reaccionar al menos un componente de poliol con al menos un poliisocianato, en donde el al menos un componente de poliol comprende átomos de carbono procedentes de recursos renovables, también definido como un biopoliol o poliol basado en fuentes biológicas. Dicho biopoliol tiene preferiblemente un contenido en peso de ^{14}C de modo que la relación de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ sea mayor que $0,1 \times 10^{-12}$.

- 35 Como se utiliza en la presente invención, la expresión "átomos de carbono procedentes de recursos renovables" se refiere a átomos de carbono que se derivan, se obtienen, o se producen a partir de recursos renovables de forma natural, como, por ejemplo, fuentes de biomasa o de origen vegetal.

- 40 De acuerdo con al menos una realización, se puede formar un prepolímero de poliuretano haciendo reaccionar al menos un componente de poliol a) con al menos un poliisocianato b), en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato es superior con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) del al menos un componente de poliol y en donde el al menos un componente de poliol a) comprende átomos de carbono procedentes de recursos renovables (o es un bio-poliol como se definió anteriormente).

Como se utiliza en la presente memoria, el término "prepolímero" se refiere a un compuesto etilénicamente insaturado que comprende uno o más grupos terminales isocianato. El prepolímero se puede hacer reaccionar con otros monómeros, oligómeros o compuestos que contienen grupos funcionales (es decir, grupos reactivos con isocianato) capaces de reaccionar con el prepolímero, por ejemplo, en una reacción de extensión de cadena.

- 45 En al menos una realización, el componente de poliol a) comprende a1) un poliol no iónico, a2) al menos un poliol que contiene al menos un grupo iónico de ácidos y a3) al menos un monoalcohol o poliol etilénicamente insaturados.

Por lo tanto, el primer aspecto de la invención se refiere a una dispersión acuosa de poliuretano curable, en donde dicho poliuretano curable está formado por:

- 50 i) la reacción de a) al menos un componente de poliol que comprende a1) un poliol no iónico, a2) al menos un poliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico que comprende un grupo ácido o sal del mismo y a3) al menos un monoalcohol y/o poliol etilénicamente insaturados, con b) al menos un poliisocianato, en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato es superior con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) del al menos un componente de poliol a), en donde dicho al menos un componente de poliol a) comprende, en particular, en el poliol no iónico a1), átomos de carbono procedentes de recursos renovables, derivándose dicho poliol

a1) de un 1,4:3,6-dianhidrohexitol estando dicho grupo ácido de poliol a2) en forma ácida o en forma al menos parcialmente neutralizada, preferiblemente en forma neutralizada, siendo dicho al menos un monoalcohol y/o poliol etilénicamente insaturados a3) un monoalcohol y/o poliol etilénicamente insaturados reactivos con isocianato seleccionados del grupo que consiste en poliéster (met)acrilatos, epoxi (met)acrilatos, poliéter (met)acrilatos, poliuretano (met)acrilatos y otros (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo, continuando dicha reacción con ii) una reacción de extensión con un extensor de cadena reactivo con isocianato en una segunda etapa.

De acuerdo con al menos una realización, el poliol no iónico a1) se forma haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol en una reacción de polimerización por condensación con otros dioles o diácidos renovables o ácidos carboxílicos con funcionalidad superior o utilizando un 1,4:3,6-dianhidrohexitol como iniciador para la polimerización de lactida por apertura de anillo.

El 1,4:3,6-dianhidrohexitol se puede seleccionar del grupo que consiste en isosorbida, isomannida e isoidida y, en particular, dicho 1,4:3,6-dianhidrohexitol es isosorbida.

De acuerdo con al menos una realización, el poliol no iónico se forma haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol en una reacción de polimerización por policondensación con al menos un diácido o ácido carboxílico con funcionalidad superior y opcionalmente al menos un otro diol y/o poliol. La expresión "diol y/o poliol" como se utiliza en la presente invención, significa diol y/o poliol con funcionalidad superior, éste último significa con una funcionalidad de al menos 3. Dicho diol es diferente de 1,4:3,6-dianhidrohexitol. Como se utiliza en la presente invención, la expresión "ácido carboxílico con funcionalidad superior" se refiere a un ácido carboxílico que tiene una funcionalidad ácida de al menos 3. Preferiblemente, dicho diol y/o poliol es de origen renovable y, por lo tanto, es un biopoliol. Más preferiblemente, dicho diácido o ácido carboxílico con funcionalidad superior también es de origen renovable.

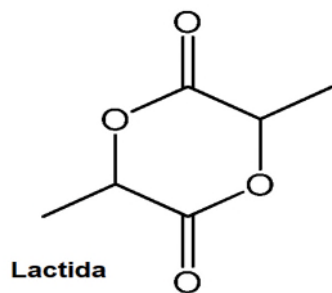
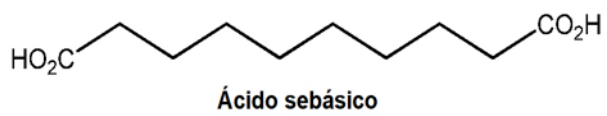
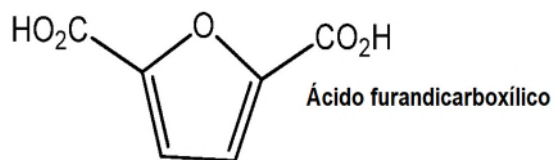
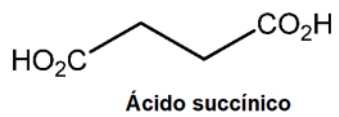
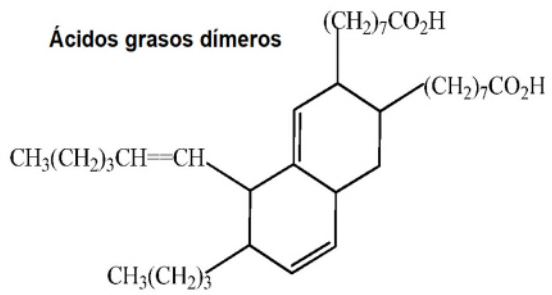
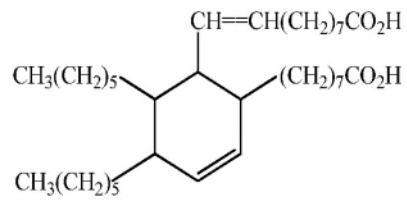
En al menos una realización, el poliol no iónico se puede formar mediante una reacción de polimerización por condensación con un 1,4:3,6-dianhidrohexitol y al menos un otro diol o poliol y al menos un diácido o ácido carboxílico con funcionalidad superior. Los ejemplos de otros dioles incluyen, pero no se limitan a, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4- y 1,6-dimetilolcilcohexano, diol dímero C₃₆, hidroxipivalato de hidroxipivaloilo y derivados etoxilados y/o propoxilados de los anteriores. Los componentes con funcionalidad hidroxilo de tres o superior adecuados incluyen: glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, di-glicerol, di-trimetilolpropano, di-pentaeritritol, sorbitol y derivados etoxilados y/o propoxilados de los anteriores.

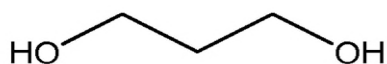
En al menos una realización, el poliol no iónico a1) se forma haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol con al menos un diácido o ácidos carboxílicos con funcionalidad superior. De acuerdo con al menos una realización, el diácido o ácido carboxílico con funcionalidad superior se selecciona de ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácidos grasos dímeros C₃₆, ácidos grasos trímeros C₅₄ (triácidos), ácido trimelítico, ácido piromelítico y los derivados anhídrido de los anteriores.

De acuerdo con al menos una realización, el poliol no iónico a1) se forma utilizando un 1,4:3,6-dianhidrohexitol como una molécula iniciadora con funcionalidad hidroxilo en una polimerización de apertura de anillo de lactida. La lactida es un diéster cíclico de ácido láctico. Otros monómeros que se pueden someter a la polimerización de apertura de anillo, tal como las lactonas, también se pueden utilizar para producir polioles copoliméricos. Por lo tanto, de acuerdo con una realización particular, el al menos un poliol no iónico a1) comprende o es un poliol formado mediante la reacción de un 1,4:3,6-dianhidrohexitol con un ácido monocarboxílico con funcionalidad hidroxilo o mediante la reacción de un 1,4: 3,6-dianhidrohexitol, en particular, como molécula iniciadora en una polimerización de apertura de anillo con una lactona, preferiblemente con caprolactona. Las lactonas adecuadas incluyen α,α -dimetil- β -propiolactona, λ -butirolactona y ϵ -caprolactona, siendo la ϵ -caprolactona una lactona preferida.

De acuerdo con al menos una realización, la cantidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol en el componente de poliol se puede utilizar para controlar la temperatura de transición vítrea (T_g) y la dureza del poliuretano resultante. Por ejemplo, dicho poliol a), en particular el poliol a1), puede contener de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 75 % en peso de 1,4:3,6-dianhidrohexitol. Las propiedades del poliuretano también se pueden controlar mediante el uso de uno o más de otros polioles que no contienen 1,4:3,6-dianhidrohexitol en combinación con el poliol que contiene 1,4:3,6-dianhidrohexitol.

De acuerdo con al menos una realización, se pueden utilizar otros compuestos de fuentes renovables además del 1,4:3,6-dianhidrohexitol. Por ejemplo, el poliol no iónico a1) puede ser un poliol de poliéster y comprender (o puede derivarse de) versiones renovables de poliácidos y polioles tales como ácidos grasos insaturados, productos de dímero y trímero C₃₆ y C₅₄ y derivados de furano tal como ácido 2,5-furandicarboxílico. Estos y otros ejemplos de polioles y poliácidos o ésteres cíclicos disponibles procedentes de recursos renovables se muestran a continuación.



**1,3-propanodiol**

El al menos un componente de poliol a) también comprende a2) al menos un poliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico, que comprende en particular un grupo ácido o una sal del mismo. El grupo ácido se puede seleccionar de un grupo carboxi (-CO₂H), un grupo sulfónico (-SO₃H), un grupo sulfonilo (-SO₂H), un grupo fosforilo (-PO₃H₂) y un grupo fosfonilo (-PO₂H). De acuerdo con al menos una realización, el grupo ácido del al menos un poliol a2) se selecciona de un grupo carboxi, un grupo sulfónico o un grupo sulfonilo, siendo preferiblemente un grupo carboxilo. Los ejemplos de polioles que contienen grupos ácidos a2) incluyen, pero no se limitan a, 2-carboxi-1,3-propanodiol, 2-sulfo-1,3-propanodiol, 2-metil-2-carboxi-hexanodiol, 3-metil-3-carboxi-hexanodiol, 4-metil-4-carboxi-hexanodiol, 2-etil-2-carboxi-1,3-propanodiol, 2-etil-2-carboxi-butanodiol, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutanoico, 2-sulfo-1,4-butanodiol, 2,5-dimetil-3-sulfo-2,5-hexanodiol, ácido 2-aminoetanosulfónico, ácido N-(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-3-amino-2-hidroxiopropanosulfónico, ácido 2-aminoetilaminoetanosulfónico y sales de los anteriores.

El al menos un componente de poliol comprende además a3) al menos un monoalcohol a3.1) y/o poliol a3.2) etilénicamente insaturados. Preferiblemente, dicho monoalcohol a3.1) o poliol a3.2) pueden contener de 1 a 5, preferiblemente de 2 a 5 grupos etilénicamente insaturados, más preferiblemente grupos (met)acrilato por molécula. Preferiblemente, la funcionalidad OH de dicho poliol a3.2) puede variar de 2 a 5 y preferiblemente dicho poliol etilénicamente insaturado a3.2) es un diol etilénicamente insaturado.

Los monoalcoholes como se define de acuerdo con a3.1) introducen insaturaciones etilénicas terminales, mientras que los dioles introducen insaturaciones laterales y los polioles con funcionalidades superiores crean estructuras ramificadas con insaturación, tanto en la cadena principal de poliuretano (insaturación lateral o secundaria) y en ramificaciones injertadas (insaturación lateral, pero en ramificaciones de poliuretano injertadas). De acuerdo con una realización específica, dicho componente de poliol a3) es una mezcla de monoalcoholes a3.1) y de polioles a3.2). De acuerdo con al menos una realización, el al menos un monoalcohol o un poliol etilénicamente insaturados comprende un monool o diol. El monoalcohol a3.1) y/o el poliol a3.2) etilénicamente insaturados se seleccionan del grupo que consiste en poliéster (met)acrilatos, epoxi (met)acrilatos, poliéter (met)acrilatos, poliuretano (met)acrilatos y otros grupos hidroxilo que contienen (met)acrilatos. Como ejemplos de (met)acrilatos que contienen hidroxilo, se pueden citar, sin limitación, como monooles: un (met)acrilato de hidroxialquilo con alquilo en C₂ a C₄ que puede ser alcoxilado o un (met)acrilato multifuncional que tiene un hidroxilo libre, como di(met)acrilato de trimetilol propano que puede estar alcoxilado, tri(met)acrilato de ditrimetilol propano que puede estar alcoxilado, penta(met)acrilato de pentaeritritol que puede estar alcoxilado. Como ejemplos de poliol (met)acrilatos que contienen hidroxilo adecuados para a3.2), se pueden citar: mono(met)acrilato de trimetilol (diol), di(met)acrilato de ditrimetilol (diol), (met)acrilato de ditrimetilol (triol), di(met)acrilato de pentaeritritol (diol), mono(met)acrilato de pentaeritritol (triol), tetra(met)acrilato de dipentaeritritol (diol), di(met)acrilato de dipentaeritritol (tetrol), tri(met)acrilato de dipentaeritritol (triol), estando todos los anteriores potencialmente alcoxilados. Las unidades alcoxiladas pueden ser etoxi y/o propoxi y/o tetrametilenoxi con al menos una unidad alcoxi por OH, preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 6 unidades alcoxi por OH.

En al menos una realización, el al menos un componente poliol a) comprende átomos de carbono de recursos renovables. Por ejemplo, los átomos de carbono de recursos renovables pueden ser proporcionados por el poliol no iónico a1), el poliol que contiene un grupo ácido a2) y/o el monoalcohol o el poliol etilénicamente insaturados a3. En al menos una realización, los átomos de carbono de recursos renovables pueden ser proporcionados por el poliol no iónico a1) y/o el monoalcohol o el poliol etilénicamente insaturados a3. El poliol no iónico a1) comprende átomos de carbono de recursos renovables.

El uso de materiales de partida a base de carbono de origen natural y renovable se puede detectar en virtud de la relación isotópica de los átomos de carbono que participan en la composición del producto final. Esto se debe a que, a diferencia de las sustancias resultantes de materiales fósiles, las sustancias compuestas de materiales de partida renovables comprenden ¹⁴C. Todas las muestras de carbono extraídas de organismos vivos (animales o plantas) son de hecho una mezcla de 3 isótopos: ¹²C (que representa ~ 98,892 %), ¹³C (~ 1,108 %) y ¹⁴C (~ 1,2 × 10⁻¹⁰ %). La relación ¹⁴C/¹²C de los tejidos vivos es idéntica a la de la atmósfera. En el medio ambiente, ¹⁴C existe en dos formas predominantes: en forma inorgánica, por ejemplo, dióxido de carbono gaseoso (CO₂) y en forma orgánica, por ejemplo, carbono incorporado en moléculas orgánicas. En un organismo vivo, la relación ¹⁴C/¹²C se mantiene metabólicamente constante a medida que el carbono se intercambia continuamente con el medio ambiente. Como la proporción de ¹⁴C es sustancialmente constante en la atmósfera, es la misma que en el organismo, mientras viva, ya que éste absorbe el ¹⁴C como absorbe el ¹²C. La relación media ¹⁴C/¹²C es igual a 1,2 × 10⁻¹². El ¹²C es estable, es decir que el número de átomos de ¹²C en una muestra dada es constante en el tiempo. El ¹⁴C por su parte es radiactivo y cada gramo de carbono de un ser vivo, comprende suficiente isótopo ¹⁴C para dar 13,6 desintegraciones por minuto. La semivida (o período de semidesintegración) T_{1/2}, relacionada con la constante de desintegración del ¹⁴C, es de 5.730 años. Debido a este período de tiempo, el contenido de ¹⁴C se considera constante en la práctica desde la extracción de los materiales de partida naturalmente renovables hasta la fabricación del producto final.

En al menos una realización, el al menos un componente de poliol a) de la presente descripción tiene un contenido en peso de ^{14}C de modo que la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ sea mayor que $0,1 \times 10^{-12}$. De acuerdo con al menos una realización, el al menos un componente de poliol a) tiene un contenido en peso de ^{14}C de modo que la relación $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ sea mayor que y preferiblemente mayor que $0,2 \times 10^{-12}$, mayor que $0,4 \times 10^{-12}$, mayor que $0,6 \times 10^{-12}$, mayor que $0,8 \times 10^{-12}$ o mayor que $1,0 \times 10^{-12}$.

Actualmente, existen al menos dos técnicas diferentes para medir el contenido de ^{14}C de una muestra:

- por espectrometría de centelleo líquido; o

- por espectrometría de masas en la que la muestra se reduce a grafito o a CO_2 gaseoso y se analiza en un espectrómetro de masas. Esta técnica utiliza un acelerador y un espectrómetro de masas para separar los iones ^{14}C de los iones ^{12}C y así determinar la relación de los dos isótopos.

Todos estos métodos para medir el contenido de ^{14}C en sustancias se describen claramente en las normas ASTM D 6866 (en particular D6866-06) y en las normas ASTM D 7026 (en particular 7026-04). El método de medición preferiblemente utilizado es la espectrometría de masas descrita en la norma ASTM D 6866-06 (espectroscopía de masas con acelerador).

Los ejemplos de (met)acrilatos epóxicos como componente alcohólico a3) anteriormente definidos, incluyen los productos de reacción de ácido acrílico o metacrílico o mezclas de los mismos con éteres o ésteres de glicidilo. Los éteres o ésteres de glicidilo pueden tener estructuras alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas y contener de dos hasta aproximadamente seis grupos funcionales epoxi. Se prefieren los materiales con funcionalidad di-epoxi. Los éteres de glicidilo se pueden preparar a partir de un precursor con funcionalidad hidroxilo y un compuesto epoxídico tal como epiclorhidrina. Muchos de los componentes con funcionalidad hidroxilo citados en la sección anterior son adecuados para la preparación de éteres de glicidilo alifáticos. Los ejemplos específicos de precursores de éteres de glicidilo alifáticos incluyen: 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4- y 1,6-dimetilolciclohexano, poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), poli(tetrametilenglicol), trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerol y sorbitol. Los ejemplos específicos de precursores de éteres de glicidilo aromáticos incluyen: bisfenol A, bisfenol F y resorcinol.

Los (met)acrilatos epóxicos adecuados también pueden incluir los productos de reacción de ácido acrílico o metacrílico o mezclas de los mismos con derivados epoxidados de aceites naturales y sus ácidos grasos componentes tales como aceites de soja, linaza, ricino, colza, cártamo, oliva, talloil y otros que son conocidos por los expertos en la técnica.

Los ejemplos de (met)acrilatos de poliéter adecuados incluyen los ésteres de ácido acrílico o metacrílico o mezclas de los mismos con polioles de poliéter. Los polioles de poliéter adecuados pueden ser sustancias lineales o ramificadas que contienen enlaces éter y grupos hidroxilo terminales. Los polioles de poliéter se pueden preparar mediante polimerización por apertura de anillo de éteres cíclicos tales como tetrahydrofurano u óxidos de alquileo con una molécula iniciadora. Las moléculas iniciadoras adecuadas incluyen agua, alcoholes (incluidos polioles) y aminas. Los ejemplos de aminas adecuadas incluyen: etilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, dietilentriamina e hidroxilaminas tales como etanolamina y dietanolamina. Los ejemplos de óxidos de alquileo adecuados incluyen: óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno, epiclorhidrina y glicidol. Los (met)acrilatos de poliéter se pueden utilizar individualmente o en combinación.

Los ejemplos de (met)acrilatos de poliuretano incluyen los productos de poliadición de los di o poliisocianatos descritos más adelante con componentes etilénicamente insaturados reactivos con isocianato como se describe en las secciones anteriores como (met)acrilatos de poliéster, epoxi o poliéter o, a continuación, como (met)acrilatos que contienen hidroxilo monomérico.

Los ejemplos de (met)acrilatos monoméricos que contienen hidroxilo son los ésteres acrílicos, metacrílicos o mixtos con dioles, trioles, tetroles o polioles sencillos en los que el procedimiento de esterificación se lleva a cabo de modo que los grupos hidroxilo residuales permanezcan en el producto final. Los ejemplos incluyen ésteres de (met)acrilato de: 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4 - y 1,6-dimetilolciclohexano, glicerol, trimetilolpropano, trimetiletano, pentaeritritol, di-glicerol, di-trimetilolpropano, di-pentaeritritol y sorbitol. Los (met)acrilatos monoméricos que contienen hidroxilo se pueden utilizar individualmente o en mezclas.

De acuerdo con al menos una realización, el poliisocianato b) comprende al menos dos grupos funcionales isocianato. En al menos una realización, el poliisocianato b) puede comprender un diisocianato que tiene dos grupos funcionales isocianato, tal como un diisocianato alifático (por ejemplo, diisocianato de isoforona). En otras realizaciones, el poliisocianato puede comprender una pluralidad de grupos isocianato, tales como tres o cuatro o más grupos isocianato.

Los ejemplos no limitativos de compuestos que pueden comprender el poliisocianato incluyen di- o poliisocianatos tales como estructuras alifáticas, aromáticas y cicloalifáticas con al menos dos grupos funcionales isocianato por molécula. Los ejemplos de componentes adecuados de poliisocianato b) incluyen: diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,3,3-trimetilhexametileno, diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano,

diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno y sus mezclas isoméricas, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y sus respectivos derivados diméricos o triméricos y sus mezclas. Dichos poliisocianatos también pueden ser modificados por grupos alofanato.

5 Los poliisocianatos formados por la creación de isocianurato (especialmente en trímeros de diisocianato) o estructuras de biuret (especialmente en dímeros de diisocianato) también son adecuados, al igual que las mezclas de isocianatos. El poliisocianato b) con una funcionalidad de 3 puede ser un triisocianato de isocianurato, que contiene un anillo de triisocianurato, que puede proporcionar un alto rendimiento de estabilidad térmica. Los poliisocianatos basados en recursos renovables tales como los descritos, por ejemplo, en la página 2, línea 12 a página 6, línea 10 en el documento de patente WO 2011/098272, también se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención.

10 De acuerdo con al menos una realización, se puede formar un prepolímero haciendo reaccionar el componente de polioliol a) con el poliisocianato b) descrito anteriormente. En al menos una realización, el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato b) es superior con respecto al número de reacción de grupos hidroxilo (OH) del al menos un componente de polioliol a).

15 En al menos una realización, el grupo ácido del polioliol a2) se puede neutralizar a la forma de sal antes o durante la dispersión mediante la adición de una base. Las bases adecuadas incluyen hidróxidos o carbonatos inorgánicos y aminas y combinaciones. En al menos una realización preferida, el grupo ácido del polioliol a2) se neutraliza con una amina terciaria.

20 Los polioles de la presente invención también se pueden utilizar para formar dispersiones de poliuretano de acuerdo con los métodos descritos en la solicitud de patente provisional de EE.UU. n° 61/907.434 titulada "*Solvent-free aqueous polyurethane dispersions and methods of producing solvent-free aqueous polyurethane dispersions*", presentada el 22 de noviembre de 2013 y la solicitud de patente provisional de EE.UU. n° 61/986.165 titulada "*Solvent-free aqueous polyurethane dispersions and methods of producing solvent-free aqueous polyurethane dispersions*".

La dispersión de poliuretano también se puede formar utilizando componentes adicionales.

25 De acuerdo con al menos una realización, el al menos un polioliol a) y el al menos un poliisocianato b) se pueden hacer reaccionar en presencia de un diluyente curable o reactivo, lo que significa un diluyente etilénicamente insaturado que puede reaccionar conjuntamente durante el curado con dicho poliuretano etilénicamente insaturado. El diluyente curable o reactivo es al menos un monómero u oligómero etilénicamente insaturado, preferiblemente monómero, que es compatible (sin desmezclar) con dicho poliuretano curable. El diluyente curable, por ejemplo, puede comprender materiales con dos o más grupos etilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, grupos (met)acrilato. Los diluyentes curables, que pueden ser monoméricos u oligoméricos, se pueden utilizar individualmente o en combinación. En particular, estos diluyentes reactivos no deben contener grupos reactivos con isocianato, como hidroxilos o aminas. Los ejemplos de diluyentes reactivos monoméricos adecuados incluyen los ésteres de (met)acrilato de 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4- y 1,6-dimetilolciclohexano, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, di-glicerol, di-trimetilolpropano, di-pentaeritritol, sorbitol y derivados alcoxilados de los anteriores. Muchos de estos materiales están disponibles en Sartomer como productos "SR". El diluyente reactivo ayuda a reducir la temperatura mínima de formación de película (MFFT, por sus siglas en inglés) del sistema, favorece la coalescencia de partículas y también contribuye a las propiedades de revestimientos curados. Por lo tanto, de acuerdo con una opción específica, la dispersión acuosa de polímero de poliuretano de la invención comprende además un monómero etilénicamente insaturado curable que actúa como un diluyente curable y dicho diluyente está presente en la reacción de la etapa i) como se definió anteriormente, en relación a la formación del prepolímero. De hecho, dicho diluyente se utiliza como diluyente de reacción en la etapa i) y como diluyente reactivo durante el curado del polímero de poliuretano curable.

45 Los diluyentes curables oligoméricos incluyen los (met)acrilatos de poliéster, poliéter o uretano como se describió anteriormente, excepto que cuando se utiliza como diluyente reactivo, el grupo hidroxilo está totalmente (met)acrilado. Muchos de estos productos están disponibles en Sartomer como productos "CN".

50 El prepolímero de poliuretano obtenido en dispersión después de neutralizar parcialmente, preferiblemente después de neutralizar completamente, los grupos ácidos del polioliol a2), se debe someter a una reacción de extensión de cadena con un extensor de cadena c), con el fin de formar dicho polímero de poliuretano en la dispersión final acuosa de polímero de poliuretano de acuerdo con la presente invención. La extensión de la cadena aumenta aún más el peso molecular del prepolímero de poliuretano y/o varía o ajusta las propiedades del mencionado poliuretano curable final. Por ejemplo, el extensor de cadena c) se puede seleccionar para alterar/ajustar la dureza, resistencia a la intemperie, flexibilidad o adhesividad. Los extensores de cadena c) se pueden seleccionar de polioles y poliaminas, tales como, por ejemplo, dioles y diaminas. En al menos una realización preferida, el extensor de cadena c) se selecciona de poliaminas y más preferiblemente de diaminas.

El extensor de cadena puede comprender dos o más grupos funcionales reactivos con los grupos terminales isocianato del prepolímero de poliuretano. En al menos una realización, el extensor de cadena comprende dos grupos funcionales

reactivos con isocianato y sirve para extender el poliuretano. En otras realizaciones, el extensor de cadena puede comprender tres o más grupos funcionales y sirve tanto para extender la cadena de poliuretano como para aumentar las ramificaciones de las cadenas, pero sin ninguna reticulación. En al menos una realización, se puede utilizar una mezcla de extensores de cadena que comprende dos grupos funcionales y tres o más grupos funcionales. En caso de que la funcionalidad media del número global (sobre los componentes a + b + extensor de cadena) sea superior a 2, se produce la ramificación. El poliuretano curable de la presente invención puede tener una estructura de cadena lineal o ramificada sin ninguna estructura reticulada presente en dicho polímero de poliuretano curable, ya sea antes o después de su dispersión acuosa y extensión de cadena. En caso de que la funcionalidad media global sea superior a 2, los expertos en la técnica saben cómo evitar cualquier reacción de reticulación. En general, la adición de un reactante con respecto al siguiente se realiza de forma progresiva y las proporciones de los reactantes (relación de grupos NCO con respecto a grupos reactivos con NCO) y la conversión de estos grupos, se controlan con el fin de cumplir con la relación Macosko-Miller como se describe en *Macromolecules*, vol. 9, pp. 199-221 (1976). Esta relación está relacionando la relación crítica en equivalentes r_c , de A y B y el límite de conversión x_g (límite de gelificación por reticulación) con la funcionalidad media numérica f_A y f_B de los reactantes A y B respectivamente, siendo A el reactante que puede corresponder al poliol a) y B al poliisocianato b) en lo que respecta a la reacción de formación del prepolímero y en el caso de la reacción de extensión del poliuretano A puede corresponder al extensor de cadena c) y B al prepolímero de NCO para cumplir la relación Macosko-Miller que se define de la siguiente manera:

$$r_c * x_g^2 = 1 / [(f_B - 1) * (f_A - 1)]$$

En al menos una realización, la mezcla de reacción para formar la dispersión o prepolímero de poliuretano también puede comprender un catalizador y/u otros aditivos, tales como, por ejemplo, inhibidores, cargas, estabilizantes fotoiniciadores, pigmentos, etc. Los tensioactivos externos no son necesarios y se podrían utilizar sólo opcionalmente.

De acuerdo con al menos una realización de la presente descripción, la dispersión acuosa de polímero de poliuretano es una dispersión acuosa de poliuretano curable por radiación o curable por peróxido. En al menos una realización, la dispersión de poliuretano se puede curar por exposición a radiación actínica. De acuerdo con al menos una realización, la dispersión de poliuretano se cura por exposición a luz ultravioleta.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un método para producir dicha dispersión acuosa de poliuretano curable como se definió anteriormente de acuerdo con la presente invención, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:

i) hacer reaccionar al menos un componente de poliol a) que comprende a1) un poliol no iónico, a2) al menos un poliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico que comprende un grupo ácido o sal del mismo y a3) al menos un monoalcohol o poliol etilénicamente insaturados, con b) al menos un poliisocianato, en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato es superior con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) de dicho al menos un componente de poliol a), en donde dicho al menos un componente de poliol a) comprende, en particular, en el poliol no iónico a1), átomos de carbono procedentes de recursos renovables, derivándose dicho poliol a1) de un 1,4:3,6-dianhidrohexitol y en donde dicho al menos un monoalcohol y/o poliol etilénicamente insaturados a3) es un monoalcohol o un poliol etilénicamente insaturados reactivos con isocianato seleccionado del grupo que consiste en poliéster (met)acrilatos, epoxi (met)acrilatos, poliéter (met)acrilatos, poliuretano (met)acrilatos y otros (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo;

ii) neutralizar al menos en parte, preferiblemente en su totalidad, los grupos ácidos de dicho poliol a2) con un agente neutralizante y agitar (dispersar) para obtener una dispersión acuosa de prepolímero de poliuretano; y

iii) extender la cadena de dicho prepolímero de la etapa ii), haciéndolo reaccionar con un extensor de cadena reactivo con isocianato c).

Otro aspecto contemplado por la presente invención es la dispersión acuosa de prepolímero de poliuretano que se puede obtener mediante el método como se definió anteriormente, comprendiendo el método las etapas i) y ii) como se acaba de definir y obteniéndose dicho prepolímero al final de dicha etapa ii), antes de la etapa iii) de extensión de cadena.

La presente invención también contempla una composición acuosa curable, que comprende como aglutinante curable al menos una dispersión acuosa de poliuretano como se definió anteriormente de acuerdo con la presente invención o como se obtiene mediante el método de producción definido anteriormente de acuerdo con la invención. Más particularmente, dicha composición curable se selecciona de revestimientos curables, en particular, pinturas, barnices, composiciones de tintas o de adhesivos, selladores o composiciones cosméticas.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de la dispersión polimérica acuosa de poliuretano de la invención en revestimientos, en particular, en pinturas, barnices y tintas o en adhesivos, en selladores y en cosméticos.

Finalmente, la invención contempla el producto terminado que es un poliuretano curado, que resulta del curado de una dispersión acuosa de poliuretano como se define de acuerdo con la presente invención, más particularmente dicho poliuretano curado se utiliza como revestimiento, preferiblemente como pintura, barniz y tinta o se utiliza como adhesivo, como sellador o como cosmético.

De acuerdo con al menos una realización, las dispersiones poliméricas acuosas de poliuretano de la presente descripción se pueden utilizar en revestimientos, en particular, para revestir objetos, tales como, por ejemplo, madera, metal, plástico, cerámica, objetos de material compuesto, vidrio, fibras, textiles, cuero, piedra, hormigón y otros materiales. El objeto se puede revestir con la dispersión de poliuretano, que posteriormente se cura, después de la formación de la película.

Las dispersiones poliméricas acuosas de poliuretano de la presente descripción se pueden utilizar para formar revestimientos, en particular, pinturas, barnices, tintas, que proporcionan protección frente a efectos mecánicos, químicos y/o medio ambientales. En otras realizaciones, las dispersiones de poliuretano se pueden utilizar como adhesivos, selladores, modificadores de superficie, revestimientos de superficie y cosméticos.

En al menos una realización, las dispersiones poliméricas acuosas de poliuretano de la presente descripción se pueden utilizar como aglutinante curable para formar una composición acuosa curable por radiación o curable por peróxido.

Las dispersiones de poliuretano de la presente descripción también se pueden utilizar para adhesivos, selladores, tintas y otras aplicaciones, tales como para proporcionar textura superficial o efectos hápticos.

Los revestimientos de poliuretano formados a partir de las dispersiones de poliuretano de la presente descripción se pueden utilizar para proporcionar resistencia al rayado, a la abrasión y al desgaste; protección frente a rayos UV; resistencia a la corrosión; apariencia superficial, tal como una apariencia brillante o plana; resistencia a sustancias químicas y manchas; resistencia hidrolítica; retardación de llama; actividad antimicrobiana; conducción eléctrica o aislamiento; propiedades de barrera o permeabilidad a gases; adherencia; efectos hápticos tal como tacto suave; facilidad de limpieza y antihuellas. Las propiedades de los revestimientos de poliuretano resultantes se pueden controlar variando las cantidades de los componentes presentes dentro de las dispersiones de poliuretano descritas anteriormente.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó un poliol de poliéster utilizando el siguiente procedimiento: se cargaron 1,3-propanodiol (177 g), isosorbida (681 g), ácido succínico (551 g), todos derivados de fuentes renovables, junto con tolueno (388 g) y 70 % de ácido metanosulfónico en agua (17 g) en un recipiente de reacción provisto de un brazo lateral para la recogida de agua evolucionada. Se calentó la mezcla hasta 112 °C durante 21 horas, momento en el cual la producción de agua había cesado sustancialmente. Después de retirar el tolueno mediante destilación al vacío, el producto final de poliéster fue un líquido viscoso con un índice de hidroxilo de 200 mg de KOH/g.

Ejemplo 2

Se preparó un poliol de poliéster a partir de isosorbida (98 g) y D, L-lactida (240 g) calentando hasta 120 °C durante varias horas en presencia de catalizador de octoato estannoso. El producto final de poliéster fue un líquido viscoso con un índice de hidroxilo de 211 mg de KOH/g.

Ejemplo 3 - Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV (UV-PUD)

Se cargó un recipiente de reacción adecuado para la preparación de poliuretano con triacrilato de di-trimetilol propano (valor de OH = 163 mg de KOH/g, 206 g), el poliol de poliéster del Ejemplo 1 (388 g), ácido dimetilolpropiónico (113 g), MeHQ (4,8 g), dilaurato de dibutilestano (3,2 g) y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (Sartomer SR454, 1603 g) y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Se añadió diisocianato de isoforona (888 g) durante 30 minutos mientras se aumentaba la temperatura hasta 70 °C. Se mantuvo la reacción a 70 °C hasta que el % de NCO por titulación fue constante, reduciéndose en dicho momento la temperatura hasta 55 °C. Se añadió trietilamina (85 g) seguida de agua desionizada (4577 g) con agitación vigorosa. Después de 5 minutos, se añadió etilendiamina (92 g) disuelta en agua desionizada (93 g) y se continuó la agitación durante otras 2 horas. Después de la filtración a través de una bolsa de filtro de 100 micrómetros, la dispersión final tuvo las siguientes propiedades: % p/p de sólidos = 42,0, viscosidad a 25 °C = 6,1 mPa.s (6,1 cP), tamaño medio de partícula = 114 nm y pH = 7,23.

Ejemplo 4 - Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV (UV-PUD)

Se cargó un recipiente de reacción adecuado para la preparación de poliuretano con triacrilato de ditrimetilol propano (valor de OH = 163 mg de KOH/g, 130 g), el poliol de poliéster del Ejemplo 1 (101 g), poli(1,3-propanodiol) (200 g) (producto de DuPont, 1.000 MW) ácido dimetilolpropiónico (78 g), MeHQ (3,3 g), dilaurato de dibutilestano (2,2 g) y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (Sartomer SR454, 1.110 g) y se calentó la mezcla hasta 50 °C. Se añadió diisocianato de isoforona (590 g) durante 30 minutos mientras se aumentaba la temperatura hasta 70 °C. Se mantuvo la reacción a 70 °C hasta que el % de NCO por titulación fue constante, reduciéndose en dicho momento la temperatura hasta 55 °C. Se añadió trietilamina (59 g) seguida de agua desionizada (3.135 g) con agitación vigorosa. Después de 5 minutos, se añadió etilendiamina (58 g) disuelta en agua desionizada (64 g) y se continuó la agitación durante otras 2 horas. Después de la filtración a través de una bolsa de filtro de 100 micrómetros, la dispersión final tuvo las

siguientes propiedades: % p/p de sólidos = 41,3, viscosidad a 25 °C = 10,2 mPa.s (10,2 cP), tamaño medio de partícula = 126 nm y pH = 7,2.

Ejemplo 5 - Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV (UV-PUD)

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 4 pero se utilizó la siguiente fórmula: di-trimetilolpropanotriacrilato (valor OH = 163 mg KOH/g, 124 g), el polioli de poliéster del Ejemplo 1 (210 g), poli(1,3-propanodiol) (140 g) (producto de DuPont, 1.000 MW), ácido dimetilolpropiónico (84 g), MeHQ (3,6 g), dilaurato de dibutilestano (2,4 g) y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (Sartomer SR454, 1195 g), diisocianato de isoforona (631 g), trietilamina (63 g), agua desionizada (3.408 g) y etilendiamina + agua (68 g, 70 g). Después de la filtración a través de una bolsa de filtro de 100 micrómetros, la dispersión final tuvo las siguientes propiedades: % p/p de sólidos = 41,1, viscosidad a 25 °C = 10,2 mPa.s (10,2 cP), tamaño medio de partícula = 176 nm y pH = 7,25.

Ejemplo 6 - Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV (UV-PUD)

Se cargó un recipiente de reacción adecuado para la preparación de poliuretano con ácido dimetilolpropiónico (85 g), MeHQ (2,8 g), dilaurato de dibutilestano (1,9 g), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (Sartomer SR454, 1.204 g) y diisocianato de isoforona (572 g) y se calentó la mezcla a 70 °C hasta que el % de contenido de NCO por titulación cayó a aproximadamente el 7,9 %. A continuación, se añadieron di-trimetilolpropanotriacrilato (valor OH = 163 mg de KOH/g, 98 g), el polioli de poliéster del Ejemplo 2 (145 g), poli(1,3-propanodiol) (298 g) (producto de DuPont, 1.000 MW), MeHQ (3,6 g), 1,9 g adicionales de dilaurato de dibutilestano y se mantuvo la temperatura a 70 °C hasta que se logró un % de contenido constante de NCO. Se redujo la temperatura hasta 55 °C y se añadió trietilamina (64 g) seguida de agua desionizada (3.359 g) con agitación vigorosa. Después de 5 minutos, se añadió etilendiamina (49 g) disuelta en agua desionizada (120 g) y se continuó la agitación durante otras dos horas. Después de la filtración a través de una bolsa de filtro de 100 micrómetros, la dispersión final tuvo las siguientes propiedades: % p/p de sólidos = 40,6, viscosidad a 25 °C = 12,6 mPa.s (12,6 cP), tamaño medio de partícula = 118 nm y pH = 7,79.

Ejemplo 7 - Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV (UV-PUD)

Se cargó un recipiente de reacción adecuado para la preparación de poliuretano con ácido dimetilolpropiónico (115 g), MeHQ (4,9 g), dilaurato de dibutilestano (3,3 g), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (Sartomer SR454, 1.633 g) y diisocianato de isoforona (888 g) y se calentó la mezcla a 70 °C hasta que el % de contenido de NCO por titulación cayó hasta aproximadamente 8,9 %. A continuación, se añadieron un di-trimetilolpropano acrilado con un índice de OH = 163 mg de KOH/g (179 g), el polioli de poliéster del Ejemplo 2 (220 g), poli (1,3-propanodiol) (223 g) (producto de DuPont, 1.000 MW) y se mantuvo la temperatura a 70 °C hasta que se logró un % de contenido constante de NCO. Se redujo la temperatura hasta 55°C y se añadió trietilamina (87 g) seguida de agua desionizada (4.595 g) con agitación vigorosa. Después de 5 minutos, se añadió etilendiamina (94 g) disuelta en agua desionizada (164 g) y se continuó la agitación durante otras dos horas. Después de la filtración a través de una bolsa de filtro de 100 micrómetros, la dispersión final tuvo las siguientes propiedades: % p/p de sólidos = 41,1, viscosidad a 25 °C = 8,9 mPa.s (8,9 cP), tamaño medio de partícula = 173 nm y pH = 7,17.

Ejemplo 8 - Curado y ensayo de ejemplo de las UV-PUD

Para curar y someter a ensayo las propiedades del revestimiento, se incorporaron las UV-PUD en una formulación sencilla que consistía en 63,5 % de UV-PUD (después de ajustar a 35 % de sólidos) más 1 % de espesante asociativo, 0,5 % de agente nivelador y 5 % de fotoiniciador basado en sólidos IRGACURE® 500. Se realizaron estiramientos a 152,4 µ (6 mils) de espesor de película húmeda sobre tablas Leneta, placas de vidrio o paneles de aluminio, dependiendo de los ensayos llevados a cabo. Para garantizar una eliminación total del agua de las películas y que no afectara el ensayo, se realizó el secado de las películas obtenidas durante 30 minutos a 25 °C y durante 30 minutos a 60 °C (los ensayos realizados después de secar 10 minutos a 25 °C y 10 minutos a 60 °C mostraron resultados similares a los señalados a continuación). Se curaron las películas secas con 410 mJ/cm² de energía UVA y se hicieron pasar a 15,24 m/min (50 fpm: pies por minuto) a través de una unidad de curado UV Inpro con dos lámparas de Hg.

Los resultados de los ensayos de las películas curadas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades de los revestimientos curados de las UV-PUD

	Dureza Koenig	Valoración de manchado*	Abrasión Taber*	Resistencia a la tracción MPa (kPsi)	Alargamiento por tracción (%)	Módulo MPa (kPsi)
UV-PUD del Ejemplo 3	118	2	3	Demasiado frágil		
UV-PUD del Ejemplo 4	98	3	2	30,61 (4,40)	4,5	930,8 (135,0)

ES 2 773 655 T3

UV-PUD del Ejemplo 5	118	3	3	Demasiado frágil		
UV-PUD del Ejemplo 6	106	2	2	26,89 (3,90)	6,3	661,9 (96,0)
UV-PUD del Ejemplo 7	125	3	3	Demasiado frágil		

* 1 = Mejor, 5 = Peor. Los ensayos de manchado se realizaron con mostaza, ketchup, café, aceite de oliva y etanol siguiendo los procedimientos de KCMA. La abrasión Taber se midió mediante la pérdida de peso cada 200 ciclos hasta 1.000 ciclos con una rueda CS17 bajo una carga de 1 kg.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión polimérica acuosa de poliuretano curable, en donde dicho poliuretano curable está formado por:
 - i) la reacción de a) al menos un componente de poliol que comprende a1) un poliol no iónico, a2) al menos un poliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico que comprende un grupo ácido o sal del mismo y a3) al menos un monoalcohol y/o un poliol etilénicamente insaturados, con b) al menos un poliisocianato, en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato es superior con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) del al menos un componente de poliol a), en donde dicho al menos un componente de poliol a) comprende en dicho poliol no iónico a1), los átomos de carbono procedentes de recursos renovables derivándose dicho poliol a1) de un 1,4:3,6-dianhidrohexitol, estando dicho grupo ácido de poliol a2) en forma ácida o en forma al menos parcialmente neutralizada, preferiblemente en forma neutralizada y con dicho al menos un monoalcohol y/o un poliol etilénicamente insaturados a3) seleccionándose un monoalcohol o un poliol etilénicamente insaturados reactivos con isocianato del grupo que consiste en poliéster (met)acrilatos, epoxi (met)acrilatos, poliéter (met)acrilatos, poliuretano (met)acrilatos y otros (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo
 - y continuándose dicha reacción con
 - ii) una reacción de extensión con un extensor de cadena reactivo con isocianato en una segunda etapa.
2. La dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un poliol no iónico a1) comprende o es un poliol formado haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol en una reacción de polimerización por policondensación con al menos un diácido o un ácido carboxílico con funcionalidad superior y, opcionalmente, al menos un otro diol o poliol.
3. La dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un poliol no iónico a1) comprende o es un poliol formado haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol en una reacción de polimerización por policondensación con al menos un otro diol o poliol y al menos un diácido o un ácido carboxílico con funcionalidad superior.
4. La dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en donde dicho diol se selecciona del grupo que consiste en 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4- y 1,6-dimetilolciclohexano, diol dímero C₃₆, hidroxipivalato de hidroxipivaloilo y derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos y en donde dicho poliol se selecciona del grupo que consiste en glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, di-glicerol, di-trimetilolpropano, di-pentaeritritol, sorbitol y derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos.
5. La dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde dicho al menos un diácido o un ácido carboxílico con funcionalidad superior se selecciona del grupo que consiste en ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácidos grasos dímeros C₃₆, ácidos grasos trímeros C₅₄, ácido trimelítico, ácido piromelítico y los derivados anhídrido de los mismos.
6. La dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un poliol no iónico a1) comprende o es un poliol formado haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol con un ácido monocarboxílico con funcionalidad hidroxilo o haciendo reaccionar un 1,4:3,6-dianhidrohexitol con una lactona, preferiblemente caprolactona.
7. La dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho poliol no iónico a1) se forma utilizando un 1,4:3,6-dianhidrohexitol como una molécula iniciadora con funcionalidad hidroxilo en una polimerización por apertura de anillo de una lactida.
8. La dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicho 1,4:3,6-dianhidrohexitol se selecciona del grupo que consiste en isosorbida, isomannida e isoidida.
9. La dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el 1,4:3,6-dianhidrohexitol es isosorbida.
10. La dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde ésta además comprende un monómero etilénicamente insaturado curable que actúa como un diluyente curable y está presente en la reacción de la etapa i) como se define en la reivindicación 1.
11. La dispersión acuosa de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde ésta es una dispersión de poliuretano acuosa curable por radiación o curable por peróxido.
12. La dispersión acuosa curable de poliuretano de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el al menos un componente de poliol a), en particular el poliol a1), tiene un contenido en peso de ¹⁴C de modo que la relación de ¹⁴C/¹²C sea mayor que 0,1 x 10⁻¹².

13. Un método para producir una dispersión acuosa curable de poliuretano como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde éste comprende las siguientes etapas:

5 i) hacer reaccionar al menos un componente de poliol a) que comprende a1) un poliol no iónico, a2) al menos un poliol que contiene al menos un grupo iónico o potencialmente iónico que comprende un grupo ácido o sal del mismo y a3) al menos un monoalcohol y/o un poliol etilénicamente insaturados, con b) al menos un poliisocianato, en donde el número de grupos isocianato (NCO) del al menos un poliisocianato es superior con respecto al número de grupos hidroxilo (OH) de dicho al menos un componente de poliol a), en donde dicho al menos un componente de poliol a) comprende, en el poliol no iónico a1), átomos de carbono procedentes de recursos renovables, derivándose dicho poliol a1) de un 1,4:3,6-dianhidrohexitol, en donde dicho al menos un monoalcohol y/o un poliol etilénicamente insaturados a3) es un monoalcohol o un poliol etilénicamente insaturados reactivos con isocianato seleccionado del grupo que consiste en poliéster (met)acrilatos, epoxi (met)acrilatos, poliéter (met)acrilatos, poliuretano (met)acrilatos y otros (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo;

10

ii) neutralizar al menos en parte, preferiblemente en su totalidad, los grupos ácidos de dicho poliol a2) con un agente neutralizante y agitar para obtener una dispersión acuosa de prepolímero de poliuretano; y

15 iii) extender la cadena de dicho prepolímero de la etapa ii), haciéndolo reaccionar con un extensor de cadena reactivo con isocianato c).

14. Una dispersión acuosa de prepolímero de poliuretano obtenible mediante un método como se define de acuerdo con la reivindicación 13, en donde éste comprende las etapas i) y ii) como se obtiene al final de la etapa ii) antes de la etapa iii) de extensión de la cadena.

20 15. Una composición acuosa curable, en donde ésta comprende como aglutinante curable al menos una dispersión acuosa de poliuretano como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, o como se obtiene mediante un método como se define de acuerdo con la reivindicación 13.

25 16. Una composición curable de acuerdo con la reivindicación 15, en donde ésta se selecciona de revestimientos curables, en particular, pinturas, barnices, composiciones de tintas o de adhesivos, selladores o composiciones cosméticas.

17. El uso de la dispersión polimérica acuosa de poliuretano como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, o como se obtiene mediante un procedimiento como se define en la reivindicación 13, en donde ésta se utiliza en revestimientos, en particular, en pinturas, barnices, tintas o en adhesivos, selladores o cosméticos.

30 18. El poliuretano curado, en donde éste resulta del curado de una dispersión acuosa de poliuretano como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, o como se obtiene mediante un método como se define de acuerdo con la reivindicación 13.

19. El poliuretano curado de acuerdo con la reivindicación 18, en donde éste se utiliza como revestimiento, preferiblemente como pintura, barniz y tinta o como adhesivo, como sellador o como cosmético.

35

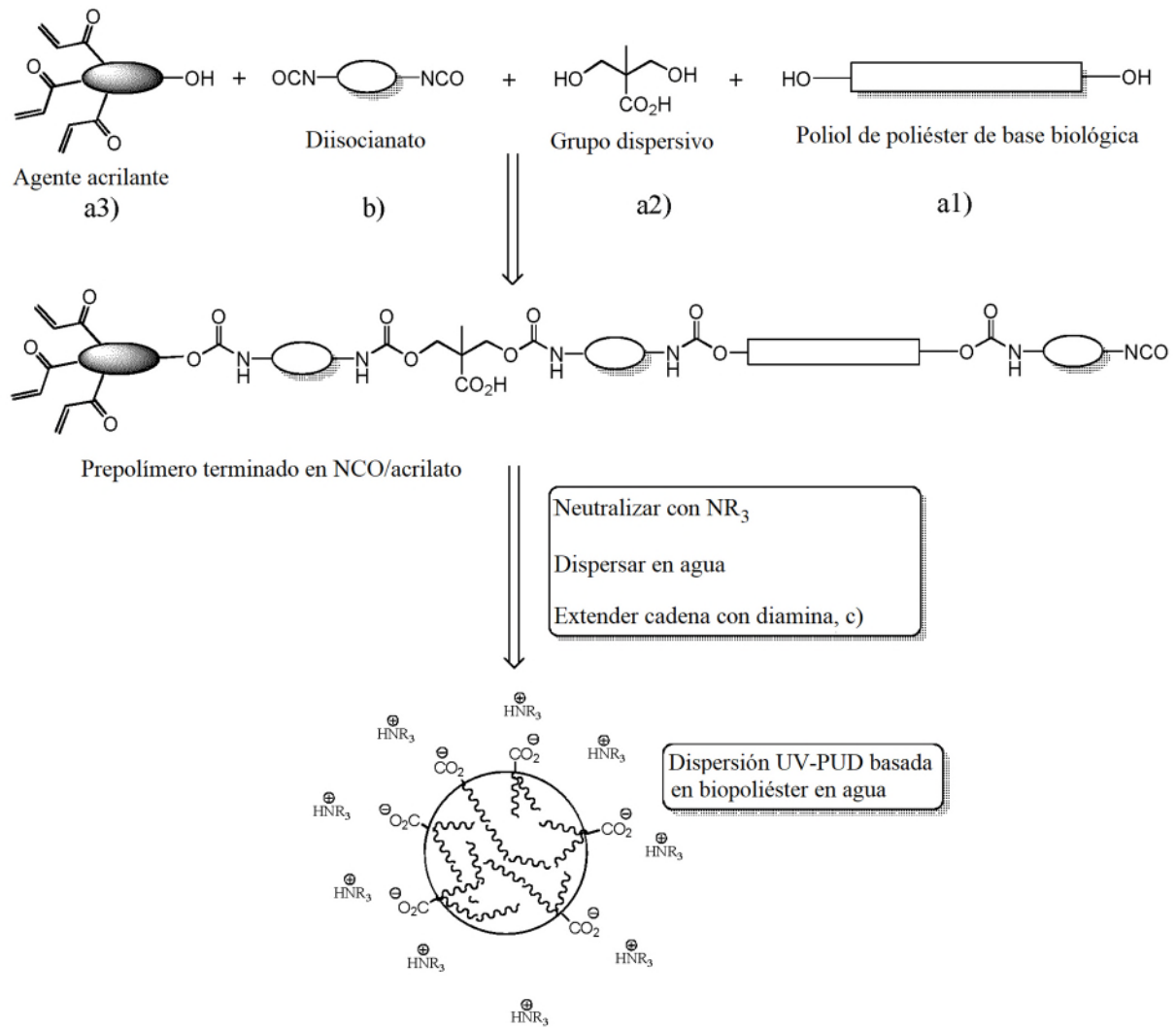


FIG. 1