



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 832**

51 Int. Cl.:

C08G 18/65 (2006.01)

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07729035 .1**

96 Fecha de presentación : **11.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2024412**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54

Título: **Dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación.**

30

Prioridad: **12.05.2006 EP 06113887**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2010

73

Titular/es: **Nuplex Resins B.V.**
Synthesebaan 1
4612 RB Bergen op Zoom, NL

72

Inventor/es: **Mestach, Dirk Emiel Paula y**
Bakx, Fredericus Cornelis Adrianus

74

Agente: **Amat Rodríguez, Pablo**

ES 2 347 832 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

Dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación, a una dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención y al uso de la misma para la fabricación de composiciones de revestimiento, composiciones de tinta de impresión y composiciones adhesivas. Además, la presente invención también se refiere a composiciones de revestimiento, composiciones de tinta de impresión o composiciones adhesivas,
10 que comprenden la dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación según la invención, y al uso de dicha composición de revestimiento como un revestimiento para telas, plásticos, madera o metal.

Las dispersiones acuosas de poliuretano se usan ampliamente como materiales aglutinantes en diversos productos tales como revestimientos de superficie, tintas de impresión, adhesivos etc. Las dispersiones de poliuretano de secado por autooxidación se reticularan a temperatura ambiente con secado en contacto con oxígeno en el aire, sin la necesidad de usar un agente reticulante. Debido a requisitos ambientales estrictos hay un deseo de reducir la cantidad de disolvente de hidrocarburo orgánico volátil. Por tanto, se han vuelto cada vez más importantes las dispersiones transportadas por agua. Por otro lado, también están aumentando las propiedades deseadas en el uso previsto de las dispersiones acuosas de poliuretano. Por ejemplo para composiciones de revestimiento se requiere que la capa de revestimiento resultante tenga buenas propiedades mecánicas tales como una dureza alta combinada con buena flexibilidad, buenas propiedades ópticas como un brillo alto, y propiedades de alta durabilidad tales como una resistencia química alta, y resistencia al agua alta etc.

El documento US 4.277.380 describe un procedimiento para la fabricación de polímeros de poliuretano autooxidables que pueden dispersarse en agua que comprende hacer reaccionar un éster-poliol de ácido graso insaturado con un prepolímero terminado en isocianato de un ácido polihidroxicarboxílico, por ejemplo un ácido 2,2-dimetilolalcanoico, y un diisocianato. El producto de reacción puede dispersarse en agua a través de la neutralización de sus grupos carboxílicos libres con una base que forma sal de amonio. La reacción tiene lugar en un disolvente que, con el fin de mejorar la dispersibilidad, puede sustituirse antes de la etapa de dispersión por un disolvente de acoplamiento.

De manera similar, en el documento EP 0 379 007 se prepara una resina alquídica haciendo reaccionar ácidos grasos de secado por oxidación insaturados con ácido dicarboxílico (anhídridos), componentes de polioliol y componentes de dioliol opcionales. Entonces se hace reaccionar este alquido con un ácido 2,2-bis-(hidroximetil)-alcano-monocarboxílico y diisocianato en un disolvente orgánico, normalmente N-metilpirrolidona. Tras convertir los grupos de ácido carboxílico del ácido 2,2-bis-(hidroximetil)-alcano-monocarboxílico a su forma de sal, se dispersa el poliuretano en agua.

El problema de los procedimientos según la técnica anterior es que los grupos insaturados en el polímero de poliuretano tienen una estabilidad hidrolítica indeseablemente baja. Esto dará como resultado un deterioro de las propiedades de secado con el envejecimiento. Además, normalmente los procedimientos de la técnica anterior implican el uso de denominados agentes de acoplamiento o de disolventes de alto punto de ebullición tales como N-metilpirrolidona que son difíciles de eliminar de la dispersión acuosa o la composición de revestimiento fabricada de los mismos. No se desea la presencia de dichos residuos en un revestimiento porque se ha encontrado que deterioran las propiedades mecánicas y reducen la apariencia y estabilidad del revestimiento.

El objeto de la invención es proporcionar una dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación que no tiene dichas desventajas.

Este objeto se logra en un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación, que comprende las etapas de

(a) formar el poliuretano de secado por autooxidación haciendo reaccionar:

- (i) un polioliol esterificado con ácido graso insaturado,
 - (ii) un polialqueno hidroxifuncional que tiene uno o más enlaces insaturados en la cadena de estructura principal entre 2 grupos hidroxilo,
 - (iii) un ácido polihidroxicarboxílico,
 - (iv) un poliisocianato, y
 - (v) opcionalmente un dioliol que no tiene poliinsaturación;
- (b) añadir opcionalmente un agente neutralizante; y
- (c) dispersar el producto de etapa (a) o (b) en agua para formar una dispersión acuosa.

ES 2 347 832 T3

Se ha encontrado que las dispersiones de la invención tienen excelentes propiedades de secado. A pesar de la naturaleza hidrófoba del polialqueno hidroxifuncional, las dispersiones de poliuretano según la invención todavía tienen una buena dispersibilidad en agua. Además se ha encontrado que en el procedimiento según la invención no se necesitan disolventes adicionales para disolver los reactivos o que alternativamente pueden usarse disolventes de bajo punto de ebullición que pueden eliminarse fácil y completamente de la dispersión.

Por consiguiente, las dispersiones acuosas de un poliuretano de secado por autooxidación que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención tienen un bajo contenido en disolvente orgánico, o están incluso sustancialmente libres de disolvente. Una ventaja medioambiental adicional es que las cantidades de compuestos orgánicos volátiles presentes en las dispersiones son sustancialmente reducidas.

El documento US 5.672.653 describe un procedimiento para la fabricación de dispersiones acuosas de un poliuretano-urea en el que en una primera etapa se prepara una dispersión acuosa de prepolímero de poliuretano NCO-funcional haciendo reaccionar polibutadieno terminado en hidroxilo con un isocianato alifático y un diol que contiene grupos ácido (como ácido 2,2-di(hidroximetil)alcanoico). Posteriormente, se forma el prepolímero de poliuretano en una dispersión y se convierte a un polímero de poliuretano-urea mediante extensión de la cadena con un agente de extensión de la cadena de diamina.

De manera similar, el documento WO 99/48941 describe la preparación de un prepolímero de poliuretano NCO-funcional haciendo reaccionar un poliisocianato, un polibutadieno terminado en hidroxilo y un diol que contiene grupos ácido neutralizados, y preparando una dispersión del prepolímero en agua. Entonces se convierte el prepolímero de poliuretano a un polímero de poliuretano-urea mediante extensión de la cadena con un agente de extensión de la cadena de diamina o hidrazina.

Además, el documento EP 1 172 389 A1 describe un procedimiento para la fabricación de una dispersión acuosa de poliuretano-urea en la que se prepara un prepolímero NCO-funcional de polibutadieno que contiene al menos dos grupos reactivos de isocianato, un diol que contiene grupos ácido parcialmente neutralizados, y un poliisocianato. Entonces se convierte el prepolímero de poliuretano a un polímero de poliuretano-urea mediante extensión de la cadena con un agente de extensión de la cadena de diamina.

Una desventaja general del procedimiento descrito anteriormente no es sólo que el procedimiento es más complicado, sino también que las dispersiones obtenidas de poliuretano-urea a base de polialqueno reactivo con isocianato, en particular polibutadienodiol, es que los revestimientos tienen propiedades de adhesión relativamente malas.

El documento WO 2006/047746 da a conocer en el ejemplo 9 una dispersión acuosa de poliuretano que se prepara a partir de un prepolímero obtenido haciendo reaccionar un diol funcional de aceite insaturado, un polioliol, metil éter de monoetoxilato de trimetilolpropano, cianurato de trialilo y diisocianato de isoforona. Se hace reaccionar el prepolímero con ácido dimetilolpropiónico, seguido por neutralización del prepolímero obtenido con trietilamina, dispersándolo en agua y extendiendo el prepolímero dispersado con hidrazina. La dispersión de poliuretano no contiene un componente de polialqueno hidroxifuncional (ii).

El documento US-A-4.644.030 da a conocer un método para fabricar una dispersión acuosa de material de polímero de adición de vinilo que comprende poliuretano-urea. El método comprende producir un prepolímero de poliuretano terminado en NCO en presencia de material de monómero etilénicamente insaturado polimerizable líquido inerte, dispersar el producto en agua, extender la cadena del prepolímero en la dispersión acuosa resultante y someter el producto a condiciones de polimerización de adición de vinilo para polimerizar dicho material de monómero *in situ*. El producto no es un poliuretano de secado por autooxidación. La dispersión de poliuretano no contiene un componente de polioliol esterificado con ácido graso insaturado (i). En el ejemplo XII se añaden juntos ácido linoleico y ácido dimetilolpropiónico, sin embargo en las condiciones de reacción imperantes estos compuestos no reaccionan para formar polioles esterificados con éster graso insaturado.

En el documento EP 0 640 632 se prepara una composición de poli(uretano-urea) que auto-reticulable, de un componente, que puede dispersarse en agua, incrustando un prepolímero que comprende un aceite de secado alcoholizado, un diisocianato, opcionalmente un polialqueno-éter-polioliol, y un polioliol de ácido alcanoico que contiene dihidroxilo. Esta publicación no enseña el uso de un polialqueno hidroxifuncional que tiene enlaces insaturados en la cadena de estructura principal. Además, en esta publicación se neutraliza posteriormente el prepolímero de poliuretano y entonces se convierte a un polímero de poliuretano-urea mediante extensión de la cadena con un agente de extensión de la cadena de diamina.

Las dispersiones de poliuretano descritas anteriormente no contienen un componente de polialqueno hidroxifuncional (ii) que tiene uno o más enlaces insaturados en la cadena de estructura principal entre 2 grupos hidroxilo. La desventaja general de las dispersiones de poliuretano o composiciones de revestimiento fabricadas de las mismas es que las propiedades de secado no son muy buenas.

El documento US 2004/0260008 A1 da a conocer un método para fabricar una emulsión acuosa de poliolefina empleando un compuesto que facilita la emulsificación funcionalizada, y un procedimiento para fabricar una dispersión híbrida de una poliolefina y un poliuretano. El compuesto obtenido no contiene un componente de polioliol esterificado con ácido graso insaturado (i) y tiene tanto peores propiedades de secado como peores propiedades de adhesión y peores propiedades mecánicas de revestimiento como flexibilidad.

ES 2 347 832 T3

Las dispersiones acuosas de un poliuretano de secado por autooxidación según la invención se diferencian de los documentos de la técnica anterior mencionados anteriormente principalmente en que tienen grupos insaturados en la cadena principal, procedentes del polialqueno hidroxifuncional (componente ii) y grupos insaturados colgantes de la cadena principal, procedentes del poliol esterificado con ácido graso insaturado (componente i). Aparte de eso, en el procedimiento según la invención puede formarse directamente el polímero de poliuretano en una etapa sin necesidad de conversión a un compuesto de poliuretano-urea mediante extensión de la cadena de diamina. Los revestimientos producidos a partir de una composición de revestimiento que comprende la dispersión según la invención muestran una dureza excelente de la capa de película secada, buenas propiedades de secado, penetración mejorada de sustratos porosos como madera, y mejor adhesión sobre sustratos no porosos como metal. Además, se mejoran las propiedades de fluido y el tiempo abierto de pinturas o composiciones de revestimiento preparadas con las presentes dispersiones de poliuretano. Los componentes usados en el procedimiento para la preparación del poliuretano de secado por autooxidación y las etapas de procedimiento del procedimiento según la presente invención se describirán ahora con más detalle.

El componente (i) es un poliol esterificado con ácido graso insaturado. En el contexto de la presente invención, la expresión "poliol esterificado con ácido graso insaturado" se usa para indicar el producto de reacción de un ácido carboxílico insaturado y un poliol.

El poliol esterificado con ácido graso insaturado puede ser el producto de una reacción de esterificación (policondensación) de un poliol adecuado con ácidos grasos insaturados. Se prefiere que el poliol, usado para la reacción de esterificación, no contenga ningún grupo carboxílico. Puede catalizarse la reacción de esterificación con un catalizador de intercambio de éster. Alternativamente, puede derivarse el poliol esterificado con ácido graso insaturado de un aceite de (semi)secado mediante por ejemplo alcoholisis.

Los ácidos grasos insaturados preferidos que pueden esterificarse con un poliol incluyen ácido linoleico, ácido palmitoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido licánico, ácido araquidónico, ácido ricinoléico y mezclas de los mismos según puedan encontrarse en ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de madera, ácido graso de aceite de cártamo, ácido graso de aceite de ricino, ácido graso de ricinina, ácido graso de aceite de cacahuete, ácidos grasos de aceite de resina y ácidos grasos conjugados.

También puede prepararse el poliol esterificado con ácido graso insaturado mediante alcoholisis de un aceite de semisechado o aceite de secado, preferiblemente un aceite de glicerol alcoholizado, preferiblemente tras el enriquecimiento de las moléculas dihidroxifuncionales. Ejemplos de aceites de secado que pueden usarse en este procedimiento son aceite de ricino deshidratado, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de cártamo y mezclas de los mismos.

Particularmente los alcoholes y polioles preferidos que pueden usarse para la reacción de alcoholización o en la reacción de esterificación pueden seleccionarse del grupo que consiste en glicerol, poliéster-poliol de adipato, poliol a base de caprolactona, poliéter-triol, triol a base de poliéster, trimetilol-propano, poliéter-diol, pentaeritritol, y mezclas de los mismos, siendo más preferidos trimetilol-propano, glicerol y pentaeritritol, y siendo los más preferidos pentaeritritol y trimetilol-propano.

También pueden usarse ácidos grasos conjugados y ácidos carboxílicos, mono, di, tri o tetrafuncionales saturados o insaturados como ácidos adicionales en la reacción de esterificación (policondensación). Ejemplos de ácidos carboxílicos monofuncionales que pueden usarse en esta reacción son ácido benzoico, ácido *tert*-butil-benzoico, ácido hexahidrobenzoico y ácido 2-etil-hexanoico o los anhídridos de los mismos. Como ácidos carboxílicos difuncionales pueden usarse ácidos dicarboxílicos orgánicos o los anhídridos de los mismos. Los siguientes son ácidos dicarboxílicos adecuados: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido succínico, ácido graso dimérico y ácido sebácico. Tal como se mencionó anteriormente, también pueden usarse los anhídridos y dianhídridos de estos ácidos.

Ejemplos de ácidos carboxílicos trifuncionales adecuados son ácido trimelítico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido cítrico, y los mono, di o trianhídridos o mezclas de los mismos. Ácidos carboxílicos trifuncionales preferidos son ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico y ácido trimelítico o el anhídrido del mismo, siendo los más preferidos ácido trimelítico o el anhídrido del mismo.

Ácidos carboxílicos tetrafuncionales o los anhídridos de los mismos que pueden usarse incluyen ácido 1,2,4,5-benceno-tetracarboxílico, ácido tetrahidrofuran-2,3,4,5-tetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, ácido *cis,cis,cis,cis*-1,2,3,4-ciclopentano-tetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftaleno-tetracarboxílico, u otros ácidos tetracarboxílicos similares o los mono, di, tri o tetraanhídridos de los mismos.

En una realización preferida del procedimiento según la invención el poliol esterificado con ácido graso insaturado (i) es un poliéster-poliol esterificado con ácido graso insaturado siendo dicho poliéster-poliol el producto de policondensación de al menos un alcohol polifuncional insaturado y al menos un ácido difuncional o anhídrido del mismo.

ES 2 347 832 T3

Para la preparación de un poliuretano con un peso molecular suficiente se prefiere que el poliol esterificado con ácido graso insaturado tenga una funcionalidad de hidroxilo promedio de al menos 2, y por ejemplo tiene una funcionalidad de hidroxilo promedio de entre 2 y 3. Esto significa que el poliol esterificado con ácido graso insaturado comprende al menos dos grupos hidroxilo, por ejemplo 2 ó 3. En caso que el poliol esterificado con ácido graso insaturado tuviera una funcionalidad de hidroxilo promedio de 1, sólo tendrá un grupo hidroxilo para reaccionar con los grupos isocianato, y por tanto la preparación de una cadena larga de poliuretano se verá afectada. La preparación del poliol esterificado con ácido graso insaturado que comprende al menos dos grupos hidroxilo puede realizarse mediante técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

Preferiblemente, el poliol esterificado con ácido graso insaturado tiene un peso molecular promedio en número de al menos 1.000 g/mol, más preferiblemente de al menos 1.200 g/mol e incluso más preferiblemente de al menos 1.400 g/mol. Esto garantiza que el poliuretano, preparado con el poliol esterificado con ácido graso insaturado y los otros componentes, tiene un peso molecular suficientemente alto, y pueden usarse sin tratamiento adicional o etapas de extensión.

Puede usarse el poliol esterificado con ácido graso insaturado en la reacción en una cantidad del 1 al 90% en peso, más preferiblemente del 5 al 80% en peso y lo más preferiblemente entre el 10 y el 80% en peso. En principio la razón entre el componente de insaturación colgante (i) y el componente en cadena (ii) puede variar entre intervalos amplios. Sin embargo con vistas a un buen comportamiento de secado y propiedades de revestimiento, los componentes (i) en (ii) están presentes en una razón de peso (i)/(ii) = 0,30 - 3, más preferiblemente entre 0,5 y 2.

En una realización preferida, el poliuretano de secado por autooxidación es sustancialmente un alquido modificado con polialquileno-diol que comprende el poliol esterificado con ácido graso insaturado como una parte principal del sistema aglutinante OH-funcional. El componente de polialquileno-diol (ii) en el presente documento está presente preferiblemente en una cantidad relativamente menor, preferiblemente entre el 1 y el 30% en peso, más preferiblemente entre el 1 y el 20% en peso. Se encontró que este sistema aglutinante muestra muy buenas propiedades incluso con una cantidad relativamente baja del compuesto de polialquileno-diol más caro.

Preferiblemente, el poliol esterificado con ácido graso insaturado está presente en una cantidad de al menos el 50% en peso, más preferiblemente de al menos el 60% en peso, incluso más preferiblemente de al menos el 70% en peso y lo más preferiblemente de al menos el 80% en peso en relación con el total de componentes hidroxifuncionales (i, ii, iii y v opcional) en el sistema aglutinante y al menos el 30% en peso, más preferiblemente al menos el 40% en peso, incluso más preferiblemente al menos el 50% en peso y lo más preferiblemente al menos el 60% en peso en relación con el peso total del poliuretano.

El componente (ii) usado en el procedimiento para la preparación del poliuretano es un polialqueno hidroxifuncional que tiene uno o más enlaces insaturados en la cadena de estructura principal entre 2 grupos hidroxilo. El polialqueno hidroxifuncional es, aparte de la funcionalidad de hidroxilo, de naturaleza esencialmente de hidrocarburo. Polialquenos hidroxifuncionales adecuados que tienen enlaces insaturados en la cadena de estructura principal son polialcadienos hidroxifuncionales, polialcatrienos hidroxifuncionales etc. Preferiblemente el componente de monómero del polialqueno que tiene enlaces insaturados en la cadena de estructura principal contiene desde 3 hasta aproximadamente 8 átomos de carbono. De uso particular son polialcadienos hidroxifuncionales, tales como polialcadienos terminados en hidroxilo. Algunos ejemplos específicos de los mismos incluyen polibutadieno terminado en hidroxilo, polipentadieno terminado en hidroxilo, polihexadieno terminado en hidroxilo, poliheptadieno terminado en hidroxilo y polioctadieno terminado en hidroxilo, poliisopreno terminado en hidroxilo y policloropreno terminado en hidroxilo. Preferiblemente, el polialqueno hidroxifuncional (ii) comprende polialcadieno-diol, preferiblemente polibutadienodiol. Más preferiblemente el polialqueno hidroxifuncional (ii) consiste esencialmente de polibutadienodiol.

Aunque el peso molecular promedio en número del polibutadieno no es crítico, los polibutadienos que se obtienen fácilmente en el mercado tienen un peso molecular promedio en número de desde 500 hasta 5.000 g/mol. Preferiblemente el polialqueno comprende 2 grupos hidroxilo. Los polibutadienos terminados en hidroxilo están disponibles comercialmente de Elf Atochem con el nombre comercial PolyBd[®]. Tipos adecuados incluyen PolyBd[®] R45HTLO, PolyBd[®] R-45M y PolyBd[®] R-20LM.

Preferiblemente, el polialqueno hidroxifuncional se usa en una cantidad del 1 al 90% en peso, más preferiblemente del 1 al 70% en peso, más preferiblemente del 1 al 50% en peso, incluso más preferiblemente del 1 al 30% y lo más preferiblemente del 1 al 20% en peso, basándose en el peso del poliuretano.

El componente (iii) usado en el procedimiento para la preparación del poliuretano es un ácido polihidroxicarboxílico. Puede hacerse reaccionar el ácido polihidroxicarboxílico con el diisocianato (componente iv) sin reacción significativa entre los grupos carboxílicos del ácido polihidroxicarboxílico y el componente de diisocianato. Los ácidos polihidroxicarboxílicos adecuados pueden tener uno o dos sustituyentes en los átomos de carbono alfa. Los sustituyentes pueden ser, por ejemplo, un grupo hidroxilo o grupo alquilo (tal como un grupo alquilol).

El ácido polihidroxicarboxílico tiene al menos un grupo carboxílico, y generalmente tiene de 1 a 3 grupos carboxílicos, por molécula. Los ácidos polihidroxicarboxílicos preferidos son ácidos polihidroxialcanoicos que tienen de 2 a 20 o más átomos de carbono (más preferiblemente desde 2 hasta 10 átomos de carbono, tales como ácido tartárico).

ES 2 347 832 T3

Ejemplos de los mismos son ácidos 2,2,2-trialquilolalcanoicos (por ejemplo ácido 2,2,2-trimetilolacético), ácidos 2,2-dialquilolalcanoicos y similares. Los ácidos 2,2-dialquilolalcanoicos contienen por ejemplo un grupo alquilol de 1 a 3 átomos de carbono. Un grupo particularmente preferido de ácidos 2,2-dialquilolalcanoicos comprende los ácidos 2,2-dimetilolalcanoicos incluyendo, por ejemplo, ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutírico, ácido 2,2-dimetilolpentanoico y mezclas de los mismos. El más preferiblemente empleado es ácido 2,2-dimetilolpropiónico (DMPA[®] de Geo Chemicals).

El ácido polihidroxicarboxílico se usa en una cantidad del 1 al 10% en peso, más preferido del 1 al 7% en peso, incluso más preferido del 1 al 5% en peso y lo más preferido del 1 al 4% en peso, basándose en el peso del poliuretano.

El componente (iv) en el procedimiento para la preparación del poliuretano es un poliisocianato, y más particularmente un poliisocianato aromático, alifático o cicloalifático. El poliisocianato puede ser un diisocianato o un triisocianato, y es preferiblemente un diisocianato. Los diisocianatos aromáticos pueden ser menos preferidos para algunas aplicaciones en las que se requieren durabilidad al aire libre y resistencia al amarillamiento. Los diisocianatos adecuados tienen al menos 6 átomos de carbono y habitualmente no tienen más de 40 átomos de carbono. Se prefieren diisocianatos de 6 a 20 átomos de carbono en el grupo hidrocarburo, tales como los seleccionados del grupo que consiste en 2,4-diisocianato de tolueno; 2,6-diisocianato de tolueno; 1,4-diisocianato de ciclohexano; 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano (H₁₂MDI); 4,4'-diisocianato de difenilmetano; 3,4'-diisocianato de difenilmetano; diisocianato de xilileno, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI); diisocianato de hexametileno; diisocianato de metilciclohexilo; diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI); diisocianato de 2,4,4-trimetilhexilmetileno, y mezclas de los mismos. También pueden usarse otros diisocianatos, tales como aquellos descritos por ejemplo en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), volumen 14/2, 4^a. Edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, páginas 61-70. Lo más preferiblemente el diisocianato se selecciona del grupo que consiste en H₁₂MDI, IPDI, TMXDI o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el poliisocianato se usa en una cantidad del 1 al 40% en peso, más preferiblemente del 1 al 20% en peso, e incluso más preferido del 1 al 10% en peso, basándose en el peso del poliuretano.

El componente (v) que puede usarse opcionalmente en el procedimiento para la preparación del poliuretano es un diol que no tiene poliinsaturación. En este contexto diol implica tener un promedio de al menos 2, preferiblemente entre 2 y 3, lo más preferiblemente 2 grupos hidroxilo. Puede usarse este compuesto diol para equilibrar la estequiometría de la formulación, introducir ramificación y mejorar la flexibilidad del poliuretano.

Este componente de diol que no tiene poliinsaturación puede ser al menos un alcohol dihidroxilado en el intervalo de peso molecular de desde 62 hasta 5.000 g/mol. Los dioles usados pueden ser o bien compuestos de bajo peso molecular o bien polímeros terminados en hidroxilo.

Los ejemplos de dioles de bajo peso molecular que no tienen poliinsaturación son etilenglicol, 1,3- y 1,2-propilenglicol, butano-1,4-diol, butano-1,3-diol, butano-2,3-diol, hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, bisfenoles hidrogenados, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y neopentil-glicol. Los ejemplos de polímeros terminados en hidroxilo son polialquileno-éter-poliololes que no tienen poliinsaturación. Pueden incorporarse tales polialquileno-éter-poliololes con el fin de mejorar la flexibilidad del poliuretano. En este sentido los polialquileno-éter-poliololes preferidos tienen un peso molecular de desde 400 hasta 5.000 g/mol. Más preferiblemente los polialquileno-éter-poliololes que no tienen poliinsaturación se seleccionan de poli(oxitetrametilen)glicol (PTMG) y poli(oxipropilén)glicol (PPG). Cuando se usa, el polialquileno-éter-poliol es preferiblemente poli(oxitetrametilen)glicol (PTMG). Otros polímeros terminados en hidroxilo que no tienen poliinsaturación son poli(caprolactona)glicol (PCL); poli(adipato de 1,6-hexanodiol)glicol (PHAG); poli(adipato de 1,4-butil)glicol (PBAG), poli(carbonato)glicol (PCG), y mezclas de los mismos. Un poliéter-diol especial que puede usarse para proporcionar estabilización no iónica adicional al poliuretano está disponible con el nombre comercial Tegomer[®] D 3403 de Tego Chemie Service GmbH. Otro tipo de polímeros terminados en hidroxilo que pueden usarse son polibutadienodiolos hidrogenados. Estos productos están disponibles comercialmente con el nombre comercial Polytail[®] de Mitsubishi International Corporation.

Se usa el diol que no tiene poliinsaturación en una cantidad del 0 al 30% en peso, preferiblemente del 0 al 20% en peso, más preferiblemente del 0 al 10% en peso e incluso más preferiblemente del 0 al 5% en peso, basándose en el peso del poliuretano.

Con el fin de preparar un poliuretano que puede dispersarse en agua, es decir con el fin de fabricar el polímero de poliuretano compatible con agua, habitualmente se neutralizan parcial o completamente los grupos de ácido carboxílico libres derivados del ácido polihidroxicarboxílico en el poliuretano. Se lleva a cabo la neutralización añadiendo un agente neutralizante al producto. Puede llevarse a cabo la adición del agente neutralizante en cualquier fase de la reacción. Los grupos de ácido carboxílico libres del ácido polihidroxicarboxílico pueden neutralizarse parcial o completamente añadiendo el agente neutralizante antes de añadir el ácido polihidroxicarboxílico a la mezcla de reacción, o la adición del agente neutralizante puede tener lugar en cualquier fase posterior de la reacción. También es posible añadir el agente neutralizante tras la preparación del poliuretano, o incluso en la fase de preparación de la dispersión. Alternativamente, el poliuretano comprende grupos que provocan la auto-neutralización, lo que haría la etapa de neutralización al menos parcialmente superflua.

ES 2 347 832 T3

Puede efectuarse la neutralización con el 0,5 al 2,5% en peso de un agente neutralizante (en relación con el peso total de la dispersión de poliuretano). Sin embargo, esta cantidad de agente neutralizante no es crítica, y puede ser más del 2,5% en peso, por ejemplo el 3, el 4 o el 5% en peso, o menos del 0,5% en peso, si es necesario.

5 Los siguientes son ejemplos de agentes neutralizantes adecuados: hidróxidos de metales alcalinos, amoníaco, dime-
tilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, trietanol-
amina, monoetanolamina, N-dimetiletanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, N-metildietanolamina, monoiso-
propanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, morfolina, N-metilmorfolina, 2-amino-2-metil-1-propanol
y mezclas de tales bases. Se prefieren particularmente amoníaco y trietilamina.

10

En una realización preferida el procedimiento según la invención comprende las etapas de:

(a) proporcionar del 20 al 80% en peso de poliuretano de secado por autooxidación formado haciendo reaccio-
nar:

15

(i) del 1 al 90% en peso de un poliol esterificado con ácido graso insaturado,

(ii) del 1 al 90% en peso de un polialqueno hidroxifuncional que tiene uno o más enlaces insaturados
en la cadena de estructura principal entre 2 grupos hidroxilo,

20

(iii) del 1 al 10% en peso de un ácido polihidroxicarboxílico,

(iv) del 1 al 40% en peso de un poliisocianato, y

25

(v) del 0 al 30% en peso de un diol que no tiene poliinsaturación;

en el que las cantidades de los componentes (i) a (v) suman en total el 100% en peso;

(b) añadir opcionalmente del 0,5 al 2,5% en peso de un agente neutralizante; y

30

(c) añadir del 20 al 80% en peso de agua al producto de la etapa (b) para formar una dispersión acuosa,

en el que las cantidades de (a), (b) y (c) suman en total el 100% en peso.

35

En principio, las cantidades relativas del componente de poliol esterificado con ácido graso insaturado (i) y el
componente de polialqueno hidroxifuncional (ii) pueden variar entre intervalos amplios. Por ejemplo, el polialqueno
hidroxifuncional puede estar presente en una cantidad del 1 al 99% en peso del peso combinado del polialqueno
hidroxifuncional y el poliol esterificado con ácido graso insaturado, o en una cantidad del 2 al 80% en peso del mis-
mo etc. Sin embargo, se prefiere más que el poliol esterificado con ácido graso insaturado esté presente en exceso
en relación con el polialqueno hidroxifuncional. La ventaja del mismo es que el poliuretano en una composición de
40 revestimiento, preparado con la dispersión de poliuretano de la invención, tiene un equilibrio óptimo de resistencia
hidrolítica y propiedades mecánicas, ópticas y de adhesión, y al mismo tiempo es fácil y relativamente económico de
producir. Por tanto, el polialqueno hidroxifuncional constituye preferiblemente del 2 al 50% en peso del peso com-
binado del polialqueno hidroxifuncional y el poliol esterificado con ácido graso insaturado. El polialqueno hidroxif-
funcional usado constituye más preferiblemente del 2 al 40% en peso, incluso más preferiblemente del 2 al 30% en
45 peso, todavía más preferiblemente del 2 al 25% en peso, y lo más preferiblemente del 2 al 20% en peso del peso
combinado del polialqueno hidroxifuncional y el poliol esterificado con ácido graso insaturado.

50

Aunque puede permitirse alguna extensión de la cadena, por ejemplo a través de enlaces de urea, mientras toda-
vía se obtienen las ventajas de la invención, en la realización más preferida del procedimiento según la invención se
prepara un polímero de poliuretano tal como se describió anteriormente que se dispersa, opcionalmente tras neutra-
lización, sin extensión de la cadena adicional, en particular sin extensión de la cadena mediante reacción de grupos
isocianato libres sobre el polímero de poliuretano con diamina o con agua. A la vista de eso, por un lado el compo-
nente de poliisocianato (iv), y por otro lado los componentes que contienen grupo hidroxilo (i), (ii) y opcionalmente
55 (v) se eligen en razones en peso tales que la razón de grupos isocianato (NCO) con respecto a grupos hidroxilo (OH)
presente en la mezcla de reacción de la etapa (a) es inferior a 1,4; preferiblemente inferior a 1,3; más preferiblemente
inferior a 1,2; todavía más preferiblemente inferior a 1,1; e incluso más preferiblemente inferior a 1,0. Durante la
reacción de formación de poliuretano, los grupos isocianato del componente de poliisocianato reaccionarán con los
grupos hidroxilo presentes en la mezcla de reacción. Preferiblemente, al término de la reacción de polimerización el
poliuretano formado tiene un contenido en grupos NCO libres inferior al 3% en peso (en relación con el peso total
60 de poliuretano), más preferiblemente inferior al 2% en peso, e incluso más preferiblemente inferior al 1% en peso (se
mide el contenido en NCO según la norma ASTM D2572).

65

Puede extenderse la cadena del poliuretano añadiendo un agente de extensión de la cadena al poliuretano que
comprende grupos NCO libres. Los agentes de extensión de la cadena adecuados contienen átomos de hidrógeno
reactivos con isocianato que reaccionan con los grupos isocianato libres. Ejemplos de los mismos son diaminas.
Preferiblemente, el número de grupos NCO libres que van a extenderse es tal como se describió anteriormente inferior
al 3% en peso. Aunque en este caso estrictamente hablando se forma un compuesto de poliuretano-urea, en este
contexto este compuesto se denomina un poliuretano.

ES 2 347 832 T3

Preferiblemente el peso molecular promedio en peso del poliuretano es de al menos 30.000 g/mol. El peso molecular de los componentes del poliuretano, en particular el peso molecular del polioli esterificado con ácido graso insaturado, preferiblemente se elige suficientemente alto para que no se necesite extensión de la cadena para obtener un poliuretano con el peso molecular deseado. Excluyendo la etapa de extensión de la cadena, el procedimiento para la preparación del poliuretano de secado por autooxidación es más rentable e industrialmente más ventajoso ya que comprende menos etapas de procedimiento.

El poliuretano de secado por autooxidación se prepara haciendo reaccionar los componentes (i) a (v). Puede llevarse a cabo la reacción en una o más etapas consecutivas, pero se realiza más convenientemente formando una mezcla de reacción de todos los componentes (i) a (v), y dejando que los componentes reaccionen en un reactor adecuado, preferiblemente aumentando la temperatura de reacción hasta 80-100°C. Posterior al aumento de la temperatura, se añade el poliisocianato (iv).

Con el fin de aumentar la velocidad de reacción de la reacción isocianato-hidroxilo, puede añadirse un catalizador. Catalizadores adecuados son dilaurato de dibutil-estaño y óxido de dibutil-estaño. Puede usarse el catalizador en una cantidad del 0,02 - 0,1% en peso de la mezcla de reacción.

Es muy importante que la mezcla de reacción mixture sea homogénea en el punto cuando se añade el componente de poliisocianato. En particular el componente de ácido polihidroxicarboxílico (iii) tiene una mala solubilidad. En métodos de la técnica anterior siempre se añaden disolventes fuertes tales como NMP para lograr esto. Una ventaja particular del procedimiento de la invención, en particular del procedimiento para preparar la realización de alquido modificado con polialquileno-diol preferida descrita anteriormente, es que esta homogeneidad puede lograrse sin la necesidad de añadir NMP. Se cree que debido a la naturaleza de los componentes especificados en la mezcla de reacción el ácido polihidroxicarboxílico se disolverá o se dispersará fácilmente en la mezcla reacción a temperatura elevada incluso sin el uso de disolventes fuertes (de alto punto de ebullición) tales como N-metilpirrolidona (NMP). Un disolvente de alto punto de ebullición se considera que es un disolvente con una temperatura de ebullición superior a 200°C. Incluso puede llevarse a cabo la reacción sin el uso de un disolvente.

Puede añadirse un disolvente orgánico de bajo punto de ebullición (es decir con una temperatura de ebullición inferior a 200°C, preferiblemente inferior a 150°C e incluso más preferiblemente inferior a 100°C) que es esencialmente inerte a la reacción con isocianatos si es necesario reducir la viscosidad de la mezcla de reacción y/o para controlar la temperatura eliminando calor de la reacción exotérmica mediante reflujo-enfriamiento del disolvente de bajo punto de ebullición. Con el fin de ser inerte a la reacción, tal disolvente no debe contener hidrógeno activo tal como se determina por la prueba de Zerewitinoff, véase Kohler, "Journal of the American Chemical Society", página 381, volumen 49 (1927). Disolventes de bajo punto de ebullición preferidos son las cetonas fácilmente disponibles tales como metiletilcetona y acetona. La más preferida es metiletilcetona. Es posible usar un disolvente de punto de ebullición superior tal como N-metilpirrolidona, sin embargo, no se prefiere ya que no pueden usarse tales disolventes de alto punto de ebullición realizar el reflujo-enfriamiento y no pueden eliminarse fácilmente del producto mediante destilación.

Si se usa, puede añadirse el disolvente durante o tras la etapa (a) o (b), preferiblemente durante la etapa (a) o (b), y lo más preferiblemente durante la etapa (a). Por tanto, puede añadirse el disolvente antes, durante o tras la adición de los varios componentes. Añadiendo el disolvente durante la etapa (a) puede regularse la viscosidad de la mezcla de reacción, y se disipará el calor producido por la reacción. Por ejemplo, es posible y se prefiere añadir el disolvente antes o durante la adición del ácido polihidroxicarboxílico, con el fin de ayudar a la disolución o dispersión del ácido polihidroxicarboxílico en la mezcla de reacción.

Puede eliminarse el disolvente orgánico opcionalmente usado por medio de destilación, antes, durante o tras preparar la dispersión del poliuretano en agua. Como resultado es posible preparar una dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación según la presente invención, que contiene un contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC) de menos de 50 g/litro, preferiblemente menos de 30 g/litro y más preferiblemente menos de 20 g/litro tal como se mide mediante el método ISO 11890-2. Tal como ya se mencionó, también es posible llevar a cabo la reacción sin el uso de ningún disolvente.

El peso molecular promedio en peso del poliuretano es preferiblemente de al menos 10.000, más preferiblemente de al menos 15.000, incluso más preferiblemente de al menos 20.000 y lo más preferiblemente de al menos 30.000 g/mol y normalmente oscila entre 10.000 y 80.000, preferiblemente desde 15.000 hasta 70.000 y lo más preferiblemente desde 20.000 hasta 60.000 g/mol. El índice de hidroxilo del poliuretano es de desde 40 hasta 140 mg de KOH/g, preferiblemente desde 60 hasta 120 mg de KOH/g. El índice de acidez del poliuretano sólido es de desde 8 hasta 45 mg de KOH/g. Un índice de acidez por debajo del límite inferior conducirá a separación de fases de la dispersión, un índice de acidez superior que el límite superior hará al poliuretano soluble al agua, conduciendo a una dispersión con viscosidad alta no deseada.

Tras la preparación del poliuretano, se dispersa el poliuretano en agua añadiendo agua al poliuretano con agitación. Preferiblemente, se lleva a cabo la adición de agua al poliuretano y la preparación de la dispersión cuando el poliuretano todavía está caliente. También puede añadirse el poliuretano (caliente) al agua con agitación vigorosa. La dispersión de poliuretano obtenida tiene partículas dispersas con un tamaño en el intervalo de 60 a 200 nm.

ES 2 347 832 T3

La cantidad de agua usada es del 20 al 80% en peso, basándose en el peso de la dispersión total de poliuretano. La cantidad de agua usada es preferiblemente suficiente para obtener una dispersión con un contenido en sólidos del 20 al 80% en peso, más preferiblemente del 30 al 70% en peso, e incluso más preferiblemente del 35 al 60% en peso. Se prefiere que el 75% en peso o más, preferiblemente el 80% en peso o más, incluso más preferiblemente el 90% en peso o más, del contenido en sólidos de la dispersión acuosa del poliuretano de secado por autooxidación según la invención esté compuesta por componentes (i) a (v).

Tal como se describió anteriormente, el poliuretano se neutraliza preferiblemente antes o durante la etapa de dispersión, añadiendo del 0,5 al 2,5% en peso de un agente neutralizante (en relación con el peso total de la dispersión de poliuretano).

En caso de usar un disolvente de bajo punto de ebullición en la preparación del poliuretano, el procedimiento según la invención comprende además una etapa de destilación antes, durante o tras la etapa de dispersión. Preferiblemente se elimina el disolvente mediante destilación inmediatamente tras la etapa de dispersión. La dispersión resultante no tiene sustancialmente ningún disolvente residual y en consecuencia un bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (VOC).

Opcionalmente pueden añadirse componentes auxiliares al poliuretano antes, durante o tras la dispersión en agua. Componentes auxiliares que son ventajosos para mejorar las propiedades de dispersión para la presente invención son agentes antiespumantes, agentes de secado y agentes antidescascarilladores.

Se añaden agentes de secado para acelerar la formación y descomposición de peróxidos en la poliinsaturación en el poliuretano, dando como resultado un curado más rápido del revestimiento. Los agentes de secado que pueden usarse pueden estar en una forma sólida o en disolución, incluyendo, por ejemplo, sales organometálicas, tales como cobalto, manganeso, vanadio, zirconio, zinc, bario, calcio, cerio y similares. Cuando se emplea, se usan preferiblemente sales de cobalto, calcio, manganeso y zirconio o mezclas de las mismas (más preferiblemente cobalto, calcio, zirconio y mezclas de las mismas) como agentes de secado. Generalmente, la cantidad de agente de secado usada se basa en el componente de aceite de secado en la formulación como queda dentro del conocimiento del experto en la técnica.

Pueden añadirse agentes antidescascarilladores a revestimientos de secado al aire para prevenir el descascarillamiento en la lata durante el almacenamiento. Los agentes antidescascarilladores reaccionan con los radicales libres formados durante los procedimientos de polimerización oxidativa, ya que se oxidan más rápidamente que los aceites de secado o derivados de aceites de secado presentes en el revestimiento. Un agente antidescascarillador comúnmente usado es metiletilcetoxima.

Otros aditivos que pueden incluirse en la dispersión incluyen aquellos comúnmente usados en composiciones acuosas, tales como, por ejemplo, uno o más de los siguientes: plastificantes, pigmentos, colorantes, tensioactivos, espesantes, estabilizadores de calor, agentes de nivelación, etc.

La invención también se refiere a las dispersiones acuosas de un poliuretano de secado por autooxidación que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención, más en particular a una dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación que comprende:

- (a) del 20 al 80% en peso de un poliuretano de secado por autooxidación que puede obtenerse haciendo reaccionar:
 - (i) del 1 al 90% en peso de un poliol esterificado con ácido graso insaturado,
 - (ii) del 1 al 90% en peso de un polialqueno hidroxifuncional que tiene uno o más enlaces insaturados en la cadena de estructura principal entre 2 grupos hidroxilo,
 - (iii) del 1 al 10% en peso de un ácido polihidroxicarboxílico,
 - (iv) del 1 al 40% en peso de un poliisocianato, y
 - (v) del 0 al 30% en peso de un diol que no tiene poliinsaturación; en el que las cantidades de los componentes (i) a (v) suman en total el 100% en peso;
- (b) opcionalmente del 0,5 al 2,5% en peso de un agente neutralizante; y
- (c) del 20 al 80% en peso de agua,

en la que las cantidades de (a), (b) y (c) suman en total el 100% en peso.

Estas dispersiones acuosas de un poliuretano de secado por autooxidación de la invención tienen una muy buena estabilidad hidrolítica y buenas propiedades de adhesión, mecánicas y ópticas en aplicaciones de revestimiento, y ade-

ES 2 347 832 T3

más tienen propiedades ventajosas tal como se describió anteriormente. Todas las preferencias para los componentes descritos anteriormente se aplican igualmente a los componentes en las dispersiones acuosas según la invención.

Además, en una realización preferida las dispersiones contienen menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 3% en peso y más preferiblemente menos del 2% en peso de un disolvente. Más preferiblemente, la dispersión esencialmente no contiene disolvente, de modo que se minimiza la contaminación medioambiental con disolventes orgánicos.

Por tanto, la invención también se refiere a una dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación que tiene un contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) inferior a 50 g/litro, preferiblemente inferior a 30 g/litro y más preferiblemente inferior a 20 g/litro, tal como se mide mediante el método ISO 11890-2.

Las dispersiones pueden contener componentes auxiliares para mejorar propiedades de dispersión tal como se describió anteriormente. Además, las dispersiones pueden comprender componentes auxiliares para el uso final previsto, por ejemplo plastificantes, pigmentos, colorantes, tensioactivos, espesantes, estabilizadores de calor y agentes de nivelación.

La invención también se refiere al uso de la dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación según la invención para la fabricación de, por ejemplo, composiciones de revestimiento, composiciones de tinta de impresión y composiciones adhesivas. Además, la invención se refiere a tales composiciones que comprenden la dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación según la presente invención.

En una realización alternativa, la dispersión acuosa además comprende un coaglutinante, preferiblemente un aglutinante acrílico. Puede combinarse el coaglutinante con el poliuretano de secado por autooxidación como una dispersión conjunta, como un híbrido molecular o como una combinación. Preferiblemente, el coaglutinante tiene un sistema de curado diferente separado porque el coaglutinante comprende grupos reactivos que se reticulan mediante una reacción distinta de la reacción de reticulación por autooxidación del aglutinante principal de poliuretano. Preferiblemente, el coaglutinante comprende grupos ceto y/o hidrazida para reticular el coaglutinante, opcionalmente en combinación con un agente de reticulación de polihidrazida separado.

En una realización preferida, una composición de revestimiento comprende como primer componente aglutinante el poliuretano de secado por autooxidación según la presente invención y un segundo componente aglutinante seleccionado del grupo de componentes acrílicos o uretano-acrílicos que comprenden grupos de reticulación carbonilo o hidrazina. Tal composición de revestimiento se denomina composición de revestimiento híbrida. La ventaja de dicha composición de revestimiento híbrida es que las condiciones de secado o endurecimiento pueden adaptarse para cumplir los requisitos para la aplicación prevista. Preferiblemente, el segundo aglutinante también está en dispersión acuosa como un componente dispersado separadamente o como una mezcla dispersada en conjunto del primer y segundo componentes de aglutinantes. Puede prepararse el coaglutinante de dispersión de polímero acrílico que contiene preferiblemente carbonilo tal como se da a conocer en el documento EP-927198, o en el documento EP-989163. Puede prepararse el coaglutinante de dispersión de polímero uretano-acrílico que contiene funcionalidad de carbonilo tal como se da a conocer en el documento EP332326. Además, la presente invención proporciona el uso de una composición de revestimiento que comprende una dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación según la invención, como un revestimiento para telas, plásticos, madera o metal. Los revestimientos resultantes tienen buenas propiedades mecánicas, buenas propiedades ópticas tales como un brillo alto, y propiedades altas de durabilidad tales como una resistencia química alta, y una resistencia al agua alta, etc.

Los siguientes ejemplos pretenden describir esta invención con mayor detalle y no deben interpretarse de ninguna manera como que definen o limitan el alcance de la invención. El experto en la técnica podrá identificar y usar varias modificaciones y variaciones de los procedimientos y las composiciones definidas en el presente documento que se encontrarán dentro del alcance de protección de la presente invención.

Ejemplo 1

A. Preparación del polioli esterificado con ácido graso insaturado

En un reactor de policondensación equipado con un agitador, se calentaron hasta 220°C 953 partes en peso de ácido graso de soja (Nouracid SE-30 de Akzo Nobel), 733,4 partes en peso de ácido graso de girasol conjugado (Prifac 8968TM, de Uniqema Chemie), 346 partes en peso de ácido benzoico, 1,5 partes en peso de óxido de dibutil-estaño y 733 partes en peso de pentaeritritol. Se hizo reaccionar el lote y se eliminó agua hasta que se obtuvo un índice de acidez inferior a 3 mg de KOH/g. Se enfrió el lote hasta 150°C y se añadieron 285 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico, 264 partes en peso de ácido isoftálico y 183 partes en peso de trimetilolpropano. Se calentó el lote hasta 240°C y se hizo reaccionar hasta que la mezcla de reacción tuvo un índice de acidez inferior a 3 mg de KOH/g. Entonces se enfrió el lote y se vertió en un envase de almacenamiento.

B. Preparación del poliuretano de secado por autooxidación y dispersión del mismo

En un reactor adecuado equipado con un condensador, se calientan 1.596 partes en peso del polioli esterificado

ES 2 347 832 T3

con ácido graso insaturado obtenido en la etapa A hasta una temperatura de 100°C. Se mezclan con agitación 120 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico y 72 partes en peso de PolyBd R-20LM. Entonces se enfría el lote hasta 90°C y se añaden 800 partes en peso de metiletilcetona. Se lleva el lote hasta temperatura de reflujo y se añaden 400 partes en peso de diisocianato de isoforona, divididas en 5 porciones. Tras cada adición hay un tiempo de espera de 15 minutos. Se mantiene el lote a temperatura de reflujo durante 2 horas. Se mide la concentración de isocianato en intervalos regulares. Cuando la concentración de isocianato ha descendido por debajo del 0,1% en peso, se enfría el lote hasta 50°C y se añaden 56,4 partes en peso de trietilamina. Se añaden con agitación 2.840 partes en peso de agua desmineralizada al lote durante un período de dos horas. Se mantiene el lote a 50°C durante una hora adicional y se separa la metiletilcetona de la dispersión a presión reducida. Se continúa la destilación hasta que la concentración de metiletilcetona es inferior al 0,1% en peso (determinado mediante cromatografía de gases). Se determina el contenido en sólidos y se ajusta con agua al 45%. Se enfría el lote y se filtra a través de una bolsa de filtro PEXL® de 5 µm.

Las propiedades de la dispersión de poliuretano así obtenida son:

Contenido en sólidos 44%, pH 6,7, viscosidad (a 23°C) 0,7 Pa.s, tamaño de partícula (media promedio Z, Malvern Autosizer) 159 nm, índice de acidez sobre sólidos 24,3 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número Mn: 3.710, peso molecular promedio en peso Mw: 36.700 (GPC, patrones de poliestireno y THF + ácido acético como eluyente).

Ejemplo comparativo 2

Se sintetizó un polioli esterificado con ácido graso insaturado usando el mismo procedimiento usado en el ejemplo 1, pero con la composición de material de partida proporcionada en la tabla 1.

TABLA 1

Componente	Partes en peso
Ácido graso de soja (Nouracid SE-30 de Akzo Nobel)	1.691
Pentaeritritol	821
Anhídrido de ácido ftálico	282
Ácido benzoico	350
Ácido isoftálico	264
Ciclohexildimetanol	92
Catalizador Fascat 4100 (ácido de butil-estaño de Arkema)	1,220

Se preparó un poliuretano combinando 1.000 partes en peso del polioli esterificado con ácido graso insaturado obtenido anteriormente, con 197 partes en peso de N-metilpirrolidona y 78 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico a una temperatura de 80°C. Tan pronto como se disolvió el ácido dimetilolpropiónico, se añaden 35 partes en peso de trietilamina. Se añaden 245 partes en peso de diisocianato de isoforona durante un período de 2 horas. Tras la adición se calienta el lote hasta 100°C y se hace reaccionar hasta que la concentración de isocianato es inferior al 0,1% en peso.

Se obtuvo una dispersión de poliuretano tomando 750 partes en peso del poliuretano neutralizado, calentándolo hasta 60°C y añadiendo 690 partes en peso de agua desmineralizada durante un período de 1 hora. Se mantuvo la dispersión durante una hora a 60°C con agitación. Entonces se enfrió y se añadieron 9,3 partes en peso de Exkin™ 2. Se filtró la dispersión a través de una bolsa de filtro PEXL® de 5 µm.

La dispersión de poliuretano resultante tenía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos 44,5%, pH 7,0, viscosidad (a 23°C) 0,43 Pa.s, tamaño de partícula 90 nm, índice de acidez (sobre sólidos) 25,4 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número Mn: 3.180, peso molecular promedio en peso Mw: 36.900 (GPC, patrones de poliestireno y THF + ácido acético como eluyente).

Ejemplo 3 y ejemplo comparativo 4

Se prepararon composiciones de revestimiento a partir de los aglutinantes preparados en los ejemplos 1 y 2 de la siguiente manera. Se preparó una base de molienda usando los componentes de la tabla 2 dispersándolos usando un agitador Coxless®.

ES 2 347 832 T3

TABLA 2
Base de molienda

Componente	Peso (g)	Función	Proveedor
BYK 024	0,78	Antiespumante	BYK-Chemie
Agua desmineralizada	43,0		
Disperbyk 190	11,3	Dispersante	BYK-Chemie
Surfynol 104E	5,5	Adyuvante humectante	Air Products
Kronos 2310	244	Pigmento	Kronos
Mezcla de Rheolate FX1010*	2,4	Disolución espesante	
* La mezcla de Rheolate FX1010 consiste en 20 partes de Rheolate FX1010 (de Elementis), 6 partes de agua desmineralizada y 20 partes de butilglicol.			

Se prepararon revestimientos pigmentados combinando la base de molienda con los demás componentes indicados en la tabla 3, usando agitación de baja cizalladura.

TABLA 3
Composiciones de revestimiento pigmentadas

Componente	Ej. 3	Ej. comp. 4	Función	Proveedor
Aglutinante del ej. 1	635,0	-	Resina	
Aglutinante del ej. comp. 2	-	635,0		
Agua desmineralizada	35,5	35,5		
Proxel XL2	1,6	1,6	Biocida	Arch Chemicals
BYK 028	2,9	2,9	Antiespumante	BYK Chemie
Tego Glide 410 diluido con butilglicol (1:1)	2,9	2,9	Aditivo de deslizamiento y flujo	Tego Chemie
Base de molienda de la tabla xx	307,0	307,0		
Mezcla de Nuodex Combi LS*	11,7	11,7	Secador	Elementis
Nuodex Ca10	1,0	1,0	Secador	Elementis
Exkin 2	2,4	2,4	Agente antidescascarillador	Elementis
La mezcla de Nuodex Combi LS consiste en: 33 partes de Nuodex Combi LS (de Elementis), 33 partes de Surfynol CT211 (de Air Products), 33 partes de agua desmineralizada.				

ES 2 347 832 T3

Las pinturas del ejemplo 3 y del ejemplo comparativo 4 se aplicaron sobre vidrio con un espesor de capa húmeda de 150 micras usando una hoja maestra. Se determinaron las propiedades de secado a una temperatura de 23°C y a una humedad relativa del 50%, usando el método TNM 87-11. Además se determinó la dureza de péndulo según la norma ISO 1522 tras uno y siete días de secado a temperatura ambiente (23°C). Los resultados se muestran en la tabla 4.

TABLA 4

Tiempos de secado y acumulación de dureza

	Ej. 3	Ej. 4
Secado		
Polvo seco	0:40 h	1:25 h
Seco sin pegajosidad	2:30 h	> 3 h
Dureza Persoz		
Tras 1 día	28 s	17 s
Tras 7 días	72 s	56 s

Ejemplo 5 y ejemplo comparativo 5a

Composición de barniz híbrida preparada a partir del aglutinante del ejemplo 1 y una dispersión coaglutinante acrílica carbonilo-funcional

Se preparó un revestimiento transparente usando el aglutinante del ejemplo 1 y Setaqua® 6756, una dispersión acrílica carbonilo-funcional que contiene un agente reticulante de dihidrazida disponible comercialmente en Nuplex Resins BV mezclando lentamente los componentes indicados en la tabla 5. Se compararon las propiedades de aplicación con el mismo barniz acrílico funcional de carbonilo que no contiene el aglutinante del ejemplo 1 (ejemplo comparativo 5a).

TABLA 5

	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 5a		
Setaqua 6756	867,7	867,7	Resina	
Aglutinante del ejemplo 1	87,0			
Dowanol DPM	42,5	42,5	Codisolvente	DOW
Agua desmineralizada:	73,4	73,4		
Dehydran 1293	3,5	3,5	Antiespumante	Cognis
Surfynol 104 DPM	3,5	3,5	Agente de flujo	Air products
Tego visco plus 3060	3,5	3,5	Espesante	Degussa Tego
Tego glide 482	5,9	5,9	Aditivo de superficie	Degussa Tego

Se aplicó la pintura del ejemplo 5 y 5a con un pincel sobre paneles enchapados de playa. Se encontró mediante inspección visual que el borde húmedo y tiempo abierto del barniz del ejemplo 5, que contenía el aglutinante del ejemplo 1, era mucho mejor que el barniz del ejemplo comparativo 5a. También se juzgaron las cualidades estéticas (a menudo denominadas "anfeuerung" ("realce")) tanto en paneles enchapados de playa como de roble. De nuevo el barniz del ejemplo 5 mostró propiedades superiores.

ES 2 347 832 T3

Ejemplo 6

Preparación de dispersión de coaglutinante acrílico carbonilo-funcional

5 Se preparó en un envase adecuado una preemulsión de monómero mezclando los componentes proporcionados en la tabla 6.

10 TABLA 6

Preemulsión de monómero

15	Agua desmineralizada	103,67
	Persulfato de amonio	1,47
	Agua desmineralizada	758,77
	Lauril-sulfato de sodio	21,98
20	Metacrilato de metilo	632,76
	Acrilamida de diacetona	140,67
	Ácido metacrílico	140,67
25	Metacrilato de butilo	843,27
	Octil-mercaptano	28,21
	Mercaptoetanol	13,92
30	Agua desmineralizada	91,58

35 Se cargó un reactor de doble camisa con 3119 gramos de agua desmineralizada y 7,33 gramos de lauril-sulfato de sodio. Se calentó el contenido del reactor bajo un flujo de nitrógeno hasta 70°C. Cuando la temperatura alcanzó 70°C, se añadió el 5% de la preemulsión de monómero al reactor y se continuó el calentamiento hasta que el contenido alcanzó 80°C. Entonces se añadió una disolución de 1,47 gramos de persulfato de amonio, disuelto en 104 gramos de agua desmineralizada. Después de desaparecer la reacción exotérmica, se calentó el contenido del reactor hasta 85°C y se añadió el resto de la preemulsión de monómero al reactor durante un período de 60 minutos. Simultáneamente se dosificó una disolución de 3,85 gramos de persulfato de amonio disuelto en 242 gramos de agua desmineralizada en el reactor durante un período de 70 minutos. Se enjuagaron las bombas de adición para la preemulsión de monómero y la disolución de persulfato con 185 y 37 gramos de agua respectivamente. Se mantuvo el contenido del reactor a 85°C durante 30 minutos tras lo cual se enfrió el reactor hasta 65°C. Se añadieron 4,84 gramos de hidroperóxido de butilo terciario en 17 gramos de agua desmineralizada al reactor seguido por una disolución de 2,15 gramos de formaldehído-sufoxilato de sodio en 29 gramos de agua durante un período de 15 minutos. Se mantuvo el contenido del reactor a 65°C durante una hora adicional. Se añadieron 62,5 gramos de dihidrazida adípica al reactor con agitación y se mantuvo la temperatura hasta que se disolvió completamente. Se enfrió el reactor hasta 30°C y se añadieron 16,54 gramos de Acticide AS (de Thor Chemicals). Se filtró la dispersión acrílica resultante a través de una bolsa de filtro PEEL® de 5 micras y se almacenó. El producto resultante tenía un contenido en sólidos del 32%, pH de 6,4 y un tamaño de partícula de 147 nm.

50

Ejemplo 7

Formulación de revestimiento a base del aglutinante del ejemplo 1 y el coaglutinante del ejemplo 6

55 Se fabricó una composición de revestimiento pigmentada usando los componentes de la tabla 7 y usando el procedimiento usado para preparar el ejemplo 3.

60

65

ES 2 347 832 T3

TABLA 7

Preemulsión de monómero

5
10
15
20
25
30

Base de molienda	BYK 024	0,16	Byk Chemie
	Agua desmineralizada	8,8	
	Disperbyk 190	2,3	Byk Chemie
	Surfynol 104E	1,08	
	Kronos2310	50	Kronos
	Mezcla de Rheolate FX 1010*	0,5	Elementis
Descenso	Aglutinante del ejemplo 1	56,8	
	Aglutinante del ejemplo 6	81,9	
	Mezcla de Nuodex Combi LS**	1,2	Elementis
	Proxel XL2	0,4	Arch Chemicals
	Exkin 2	0,64	Elementis
	Byk 028	1	
	Tego glide 410 en BG (1:1)	1	Tego Chemie
	Optiflo L100/agua desmin. (1:1)	5	Sud Chemie
<p>* La mezcla de Rheolate FX1010 consiste en 20 partes de Rheolate FX1010 (de Elementis), 6 partes de agua desmineralizada y 20 partes de butilglicol.</p> <p>** La mezcla de Nuodex Combi LS consiste en: 33 partes de Nuodex Combi LS (de Elementis), 33 partes de Surfynol CT211 (de Air Products), 33 partes de agua desmineralizada.</p>			

35
40
45
50

Se determinó el tiempo abierto de la pintura aplicándola sobre una tabla plana Leneta FORM WH con un aplicador en barra de 125 micras. Usando la goma de borrar de un lápiz con un ancho de al menos de 2 mm, se aplicaron cruces en forma de X en la capa de pintura inmediatamente después de haberla aplicado. Un pincel (Elma acryl 93-14) cargado con pintura fresca se mueve dos veces en la dirección del ancho del sustrato y dos veces en la dirección de la longitud del sustrato en la ubicación de las cruces en forma de X. Se repite este movimiento hasta que la cruz haya desaparecido completamente. Se repite este procedimiento tras un intervalo de dos minutos hasta que las cruces permanezcan visibles incluso tras cinco movimientos (un movimiento = dos veces en la dirección del ancho del sustrato y dos veces en la dirección de la longitud del sustrato). Se notifica el tiempo abierto como el tiempo en que el daño de la cruz en forma de X en la película aplicada reciente puede volver a trabajarse completamente tras cinco movimientos inmediatamente tras la aplicación con pincel.

La pintura a base de una combinación del aglutinante del ejemplo 1 y el aglutinante del ejemplo 6, mostró un tiempo abierto de 30 minutos (a 23°C y una humedad relativa del 50%) tal como se determina mediante el método descrito anteriormente.

55

La pintura también se aplicó sobre un sustrato de vidrio (espesor de capa húmeda de 150 micras) con el fin de determinar los niveles de brillo según la norma DIN 67530. Se encontraron los siguientes valores:

Brillo

60

Geometría de 60°, 88 unidades de brillo

Geometría de 85°, 97 unidades de brillo

65

Los resultados anteriores demuestran claramente que el poliuretano acuoso según la invención, en combinación con dispersiones acrílicas de auto-reticulación, es mucho más adecuado para pinturas arquitectónicas, más específicamente esmalte de ajuste transportado por agua.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación, que comprende las etapas de:

- (a) formar el poliuretano de secado por autooxidación haciendo reaccionar:
 - 10 (i) un poliol esterificado con ácido graso insaturado,
 - (ii) un polialqueno hidroxifuncional que tiene uno o más enlaces insaturados en la cadena de estructura principal entre 2 grupos hidroxilo,
 - 15 (iii) un ácido polihidroxicarboxílico,
 - (iv) un poliisocianato, y
 - (v) opcionalmente un diol que no tiene poliinsaturación;
- 20 (b) añadir opcionalmente un agente neutralizante; y
- (c) dispersar el producto de la etapa (a) o (b) en agua para formar una dispersión acuosa.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las etapas de

- (a) proporcionar del 20 al 80% en peso de un poliuretano de secado por autooxidación formado haciendo reaccionar:
 - 30 (i) del 1 al 90% en peso de un poliol esterificado con ácido graso insaturado,
 - (ii) del 1 al 90% en peso de un polialqueno hidroxifuncional que tiene uno o más enlaces insaturados en la cadena de estructura principal entre 2 grupos hidroxilo,
 - 35 (iii) del 1 al 10% en peso de un ácido polihidroxicarboxílico,
 - (iv) del 1 al 40% en peso de un poliisocianato, y
 - 40 (v) del 0 al 30% en peso de un diol que no tiene poliinsaturación; en el que las cantidades de los componentes (i) a (v) suman en total el 100% en peso;
- (b) añadir opcionalmente el 0,5 al 2,5% en peso de un agente neutralizante; y
- (c) añadir del 20 al 80% en peso de agua al producto de la etapa (b) para formar una dispersión acuosa,
- 45 en el que las cantidades de (a), (b) y (c) suman en total el 100% en peso.

50 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que no se usa esencialmente ningún disolvente.

55 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el poliol esterificado con ácido graso insaturado (i) es un poliéster-poliol esterificado con ácido graso insaturado siendo dicho poliéster-poliol el producto de policondensación de al menos un alcohol polifuncional insaturado y al menos un ácido difuncional o anhídrido del mismo.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el poliuretano de secado por autooxidación tiene un peso molecular promedio en número de 30.000 g/mol o más.

60 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el polialqueno hidroxifuncional (ii) comprende polialcadienodiol, preferiblemente polibutadienodiol.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el polialqueno hidroxifuncional (ii) consiste esencialmente en polibutadienodiol.

65 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el polialqueno hidroxifuncional está presente en una cantidad del 2 al 50% en peso del peso combinado del polialqueno hidroxifuncional y el poliol esterificado con ácido graso insaturado.

ES 2 347 832 T3

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el ácido polihidroxicarboxílico (iii) es ácido 2,2-dimetilol-propiónico, ácido 2,2-dimetilol-butírico o ácido 2,2-dimetilol-acético.

5 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el poliuretano de secado por autooxidación formado en la etapa (a) o (b) tiene un contenido en grupos NCO libres inferior al 3% en peso, preferiblemente inferior al 1% en peso (basándose en los sólidos totales).

10 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la razón de grupos NCO en el poliisocianato con respecto a grupos OH reactivos con isocianato presentes en la mezcla de reacción de la etapa (a) es de 1,0 o inferior.

12. Dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación que puede obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

15 13. Dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación que comprende:

a) del 20 al 80% en peso de un poliuretano de secado por autooxidación que puede obtenerse haciendo reaccionar:

20 (i) del 1 al 90% en peso, preferiblemente del 10 al 70% en peso de un polirol esterificado con ácido graso insaturado,

25 (ii) del 1 al 90% en peso, preferiblemente del 10 al 50% en peso de un polialqueno hidroxifuncional que tiene uno o más enlaces insaturados en la cadena de estructura principal entre 2 grupos hidroxilo,

(iii) del 1 al 10% en peso de un ácido polihidroxicarboxílico,

30 (iv) del 1 al 40% en peso de un poliisocianato, y

(v) del 0 al 30% en peso de un diol que no tiene poliinsaturación; en el que las cantidades de los componentes (i) a (v) suman en total el 100% en peso;

35 (b) opcionalmente del 0,5 al 2,5% en peso de un agente neutralizante; y

(c) del 20 al 80% en peso de agua,

en la que las cantidades de (a), (b) y (c) suman en total el 100% en peso.

40 14. Uso de la dispersión acuosa según una cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13 para la fabricación de una composición de revestimiento, composición de tinta de impresión o composición adhesiva.

45 15. Composición de revestimiento, composición de tinta de impresión o composición adhesiva, que comprende la dispersión acuosa de un poliuretano de secado por autooxidación según una cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13.

50

55

60

65