

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 212**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2021** **PCT/EP2021/083702**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2022** **WO22128462**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2021** **E 21816486 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025** **EP 4263650**

54 Título: **Composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica**

30 Prioridad:

18.12.2020 EP 20215276

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2025

73 Titular/es:

ALLNEX BELGIUM, S.A. (100.00%)
Anderlechtstraat 33
1620 Drogenbos, BE

72 Inventor/es:

TIELEMANS, MICHEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 015 212 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

Composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica

La presente invención se relaciona con una composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica, un recubrimiento, una tinta o un barniz de sobrepresión que comprende dicha composición y un método para recubrir una superficie con dicha composición.

Los polímeros a base de agua y curables mediante energía se fusionaron a lo largo de los años con el desarrollo de nuevas dispersiones de poliuretano curables mediante energía (a menudo llamadas UV-PUD). Estos productos reúnen a la vez los beneficios sustanciales de sus tecnologías originales e impulsan la sostenibilidad del recubrimiento al siguiente nivel de requisitos. Responden a las regulaciones ambientales debido a su naturaleza de solución acuosa y su baja concentración de compuestos orgánicos volátiles. Su temperatura mínima de formación de película (MFFT, por sus siglas en inglés) es baja y no requiere el uso de disolventes coalescentes adicionales que contribuyan a un aumento de las emisiones atmosféricas. La mayoría de las UV-PUD en el mercado todavía se basan en materias primas que provienen de recursos fósiles. Para obtener compuestos más respetuosos con el medio ambiente, los recursos petroquímicos se reemplazan por materias primas naturales. Los compuestos de base biológica, o compuestos a base de materias primas de fuentes renovables, son materiales que están compuestos de biomasa y que pueden reponerse continuamente mediante regeneración a corto o medio plazo. La biomasa es un material de origen biológico que excluye el material incrustado en formaciones geológicas y/o fosilizado; muy a menudo está relacionado con las plantas.

Además de su fuerte contribución a la circularidad, el uso de biopolímeros está proporcionando una reducción significativa de la huella de carbono del material que puede expresarse en gramos de CO₂ por kilo de polímero. Existe una gran preocupación por el aumento masivo de gases de efecto invernadero en la atmósfera (en particular, el dióxido de carbono procedente de la transformación humana de los recursos fósiles, que tarda aproximadamente un millón de años en volver a almacenarse en la tierra). El uso de carbono renovable aborda el desequilibrio del ciclo con una propuesta de huella de carbono neutra, teniendo en cuenta que el CO₂ liberado a la atmósfera proviene de la misma cantidad de CO₂ fijada por las plantas durante su fotosíntesis.

Ya existen en el mercado algunas UV-PUD que contienen materias primas de origen biológico. Sin embargo, es deseable obtener UV-PUD con un contenido de carbono biogénico muy alto que confiera fuertes propiedades sostenibles y que sean capaces de proporcionar un buen rendimiento de recubrimiento con una alta durabilidad y un mayor impacto en la sostenibilidad. Asimismo, es deseable usar materias primas más seguras, por ejemplo, evitando el uso de catalizador de estaño, bisfenol A o emulsionantes de alquilfenol alcoilado, para obtener una UV-PUD más sostenible.

Por lo tanto, es un objeto de la invención obtener UV-PUD de base biológica para resolver algunos de los problemas, o todos, mencionados en este documento.

El solicitante ahora ha descubierto sorprendentemente poliuretanos curables mediante energía acuosos que tienen un alto contenido de carbono biogénico y que pueden proporcionar recubrimientos con buen rendimiento, como resistencia al rayado y resistencia a disolventes, al mismo tiempo que conservan una baja MFFT y un bajo COV.

En consecuencia, un primer aspecto de la invención se relaciona con una composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica que comprende:

al menos un prepolímero (A) de poliuretano etilénicamente insaturado obtenido a partir de la reacción de:

- al menos un compuesto (Ai) de poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático,
- al menos un compuesto (Aii) hidrófilo que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato y que es capaz de hacer que el prepolímero de poliuretano sea dispersable en un medio acuoso ya sea directamente o después de la reacción con un agente neutralizante orgánico o inorgánico para proporcionar una sal de este,
- al menos un compuesto (Aiii) etilénicamente insaturado, que contiene esencialmente un grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato,
- al menos un compuesto (Aiv) etilénicamente insaturado, que contiene al menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con un isocianato,

opcionalmente, al menos un compuesto (B) etilénicamente insaturado diferente de (Aiii) y (Aiv) que no tiene ningún grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato, en donde los compuestos (Aiii), (Aiv) y (B) etilénicamente insaturados tienen un contenido de biocarbono de más del 20 % en peso del contenido total de carbono, y se obtienen haciendo reaccionar un compuesto etilénicamente insaturado con un compuesto derivado de fuentes de base biológica, con lo que el contenido de biocarbono se determina usando la norma ASTM D6866;

en donde el compuesto (Aiv) etilénicamente insaturado se prepara con un 0 % y un 40 % en peso de bisfenol A, preferiblemente sin bisfenol A en base al peso del compuesto (Aiv); y

en donde dicha composición comprende una cantidad total de grupos etilénicamente insaturados polimerizables de al menos 0.5 meq/g expresados por peso total de composición de poliuretano, preferiblemente al menos 1 meq/g, más preferiblemente al menos 2 meq/g, lo más preferiblemente al menos 3 meq/g, lo más preferiblemente al menos 4 meq/g.

5 Un segundo aspecto de la invención se relaciona con un procedimiento para hacer una composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica que comprende los pasos siguientes:

(a) formación de un poliuretano insaturado a partir de los compuestos (Ai), (Aii), (Aiii), (Aiv), y opcionalmente (Av) y (Avi), opcionalmente en presencia de (B), opcionalmente en presencia de un disolvente;

(b) opcionalmente, la neutralización del poliuretano insaturado;

10 (c) dispersión de la composición formada en el paso (a) o (b) en agua para formar un poliuretano insaturado disperso;

(d) opcionalmente, extensión de la cadena del poliuretano insaturado disperso que contiene grupos isocianato residuales mediante la reacción con el compuesto (Avi); y

(e) opcionalmente, extracción del disolvente del procedimiento al vacío.

15 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un recubrimiento, una tinta o un barniz de sobreimpresión preparado a partir de la composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica.

En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un método para recubrir o imprimir una superficie con la composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica, que comprende los pasos siguientes:

· aplicar dicha composición a la superficie,

· secar térmicamente la composición aplicada,

20 · curar mediante energía la composición seca usando luz ultravioleta de baja energía (LED) o luz ultravioleta de alta energía, incluida la luz excimérica, en presencia de fotoiniciadores y/o exposición a un haz de electrones de alta energía.

25 Tal como se usa en este documento, la expresión «compuestos de origen biológico» o «compuestos biogénicos» o «compuestos con contenido de carbono de recursos naturales o renovables» o «compuestos que tienen un contenido de carbono biogénico» o «compuestos que tienen contenido de biocarbono» se pueden usar indistintamente y todos se refieren a compuestos obtenidos o hechos a partir de recursos naturales renovables, como, por ejemplo, biomasa o fuentes de origen vegetal.

30 El uso de compuestos de origen biológico se puede detectar en virtud de la presencia de átomos de carbono ^{14}C . El carbono puede estar disponible como una mezcla de 3 isótopos (^{12}C , ^{13}C y ^{14}C). Las materias primas fósiles contienen un porcentaje despreciable del isótopo ^{14}C debido a una desintegración radiactiva relativamente corta (el tiempo medio es de 5730 años) a diferencia de las materias primas renovables que incorporan carbono del dióxido de carbono en la atmósfera a través de la fotosíntesis. Este nuevo carbono está suministrando un porcentaje más alto y definido del isótopo ^{14}C en un momento dado en el tiempo como consecuencia de los rayos cósmicos en la atmósfera superior. La cantidad de ^{14}C en relación con ^{12}C en vista de la cantidad total de carbono indica el porcentaje de
35 carbono biogénico en la muestra, del 0 % al 100 %.

40 Actualmente, existen al menos dos técnicas diferentes para medir el contenido de ^{14}C de una muestra (i) mediante conteo de centelleo líquido o (ii) mediante espectrometría de masas en donde la muestra se transforma en CO_2 y luego se reduce a grafito para su análisis en el espectrómetro de masas para separar los átomos de ^{14}C de los átomos de ^{12}C y determinar su relación. Todos estos métodos para medir el contenido de ^{14}C de las sustancias están claramente descritos en las normas americanas ASTM D 6866 o ASTM D 7026, así como en las normas europeas EN 16785 o EN 16640.

Los valores del contenido de carbono de base biológica según su invención se miden usando el protocolo de espectrometría de masas acelerada descrito en la norma ASTM D 6866.

45 Según esta invención, cuando se menciona que un compuesto tiene, por ejemplo, al menos un 20 % en peso de biocarbono, esto significa que el 20 % en peso de carbono es de origen biológico en vista del contenido total de carbono.

50 En el marco de esta invención, la composición acuosa de poliuretano de base biológica curable mediante energía también puede ser biodegradable y/o compostable y/o biocompatible. La biodegradabilidad es la capacidad del material, ya sea como tal o después del curado mediante energía, de descomponerse en moléculas más pequeñas (como agua, dióxido de carbono, metano y biomasa) como resultado de la interacción con microorganismos naturales (como bacterias, algas u hongos) presentes en el biotopo.

La compostabilidad es la capacidad del material, ya sea como tal o después de un curado mediante energía, de usarse en el compost, es decir, de asimilarse en el procedimiento biológico aeróbico que convierte los residuos orgánicos en un material desintegrado estabilizado usado para fertilizar y acondicionar tierras.

- 5 La biocompatibilidad es la capacidad del material, ya sea como tal o después de un curado mediante energía, de ser compatible con el tejido vivo. Los materiales biocompatibles no producen una respuesta tóxica o inmunológica cuando se exponen al cuerpo humano o de animal o a los fluidos corporales y pueden usarse como implantes, prótesis o cualquier otro sustituto funcional (o parte de estos) en un cuerpo vivo.

- 10 Los productos pueden someterse a ensayos de biodegradabilidad y compostabilidad. Por poner un ejemplo, aquellos productos que presentan la etiqueta «OK compost industrial» de TUV AUSTRIA están garantizados como biodegradables en una planta de compostaje industrial según la norma armonizada EN 13432: 2000. De manera similar, la etiqueta «OK biodegradable» puede atribuirse a entornos terrestres, acuáticos y marinos en función de protocolos de prueba específicos. Tal como se usa en el presente documento, «compuesto etilénicamente insaturado» se refiere a un compuesto que comprende un grupo etilénicamente insaturado polimerizable. Por grupo etilénicamente insaturado polimerizable se entiende un doble enlace carbono-carbono que, bajo la influencia de un iniciador y/o una irradiación, eventualmente en presencia de un fotoiniciador, puede sufrir polimerización radical. Los grupos etilénicamente insaturados polimerizables se eligen generalmente entre grupos (met)acrílicos, preferiblemente grupos (met)acrílicos, lo más preferiblemente grupos acrílicos. En la presente invención, el término «(met)acrílico» debe entenderse como que abarca tanto los grupos acrílicos como los metacrílicos presentes en los compuestos, ya sea por separado o como mezclas de estos. Por «que contiene esencialmente» se indica, en particular, que la suma de los porcentajes en peso de estos compuestos representa al menos el 95 % en peso, preferiblemente al menos el 97 % en peso, más preferiblemente al menos el 99 % en peso hasta el 100 % en peso.

Tal como se usa en el presente documento, un «alcohol» significa tanto un monool como un poliol. Un «monool o monoalcohol» se refiere a un compuesto que comprende un grupo hidroxilo (OH); un «poliol» se refiere a un compuesto que comprende al menos dos grupos hidroxilo (OH).

- 25 Composición acuosa de base biológica curable mediante energía. La composición acuosa de base biológica curable mediante energía que comprende un prepolímero (A) de poliuretano y opcionalmente un compuesto (B) etilénicamente insaturado, puede ser una dispersión acuosa, es decir, partículas sólidas en agua, o una emulsión acuosa, es decir, gotitas de líquido en agua. También puede coexistir como una mezcla entre una dispersión y una emulsión.

- 30 Las composiciones acuosas de base biológica curables mediante energía contienen al menos 0.5 meq de grupos etilénicamente insaturados polimerizables por peso total en gramos de la composición. Preferiblemente, el número de grupos etilénicamente insaturados polimerizables es al menos 1 meq, más preferiblemente al menos 2 meq, incluso más preferiblemente al menos 3 meq, lo más preferiblemente al menos 4 meq/g de grupos etilénicamente insaturados polimerizables por peso total en gramos de la composición.

- 35 La cantidad de grupos etilénicamente insaturados por peso total se calcula a partir de la composición conocida del polímero (lista de materiales). Normalmente, se refiere a la cantidad de ácido (met)acrílico o glicidil(met)acrilato presente en la composición total del polímero. También se puede medir por titulación. Se expresa en miliequivalentes de insaturaciones por gramo de composición de polímero.

- 40 La composición acuosa de base biológica curable mediante energía de la invención generalmente tiene un contenido total de sólidos de aproximadamente el 30 % al 65 % en peso, de manera preferible de aproximadamente el 35 % al 50 % en peso, de manera lo más preferible de aproximadamente el 35 % al 40 % en peso.

La composición acuosa de base biológica curable mediante energía tiene típicamente una viscosidad medida a 25 °C de 10 mPa·s a 1000 mPa·s, preferiblemente de 10 mPa·s a 200 mPa·s, lo más preferiblemente de 10 mPa·s a 100 mPa·s; un valor de pH de 6 a 9, preferiblemente de 7 a 8, un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 10 nm a 1000 nm, preferiblemente de 50 nm a 150 nm, lo más preferiblemente de 50 nm a 100 nm.

- 45 En una realización, la composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica tiene un contenido de biocarbono de más del 20 %, preferiblemente por encima del 40 %, más preferiblemente por encima del 50 %, incluso más preferiblemente por encima del 60 %, lo más preferiblemente por encima del 70 %, lo más preferiblemente por encima del 80 % en peso del contenido total de carbono de la composición de poliuretano. Al menos los compuestos (Aiii) y (Aiv) tienen un contenido de biocarbono de al menos el 20 % en peso. Se prefiere que también los otros compuestos usados para hacer el prepolímero (A) de poliuretano tengan un contenido de biocarbono de al menos el 20 % en peso. También, el compuesto (B) etilénicamente insaturado opcional tiene un contenido de biocarbono de más del 20 % en peso.

- 50 La composición acuosa curable mediante energía de base biológica según esta invención tiene una reducción de la huella de carbono del material de al menos 250 g de CO₂/g, preferiblemente al menos 500 g de CO₂/kg, más preferiblemente al menos 750 g de CO₂/kg, lo más preferiblemente al menos 1000 g de CO₂/kg, lo más preferiblemente al menos 1500 g de CO₂/kg.

La composición acuosa curable mediante energía de base biológica según esta invención tiene una MFFT baja,

preferiblemente una MFFT de entre 0 °C y 20 °C, más preferiblemente entre 0 °C y 10 °C, lo más preferiblemente entre 0 °C y 5 °C.

El peso molecular promedio ponderal (Mp) del prepolímero (A) de poliuretano de la invención es preferiblemente inferior a 100 000 daltons, típicamente inferior a 20 000 daltons, más típicamente inferior a 10 000 daltons. En general, el peso molecular promedio ponderal (Mp) es al menos 1000 daltons, normalmente al menos 2000 daltons, típicamente al menos 3000 daltons. Los pesos moleculares se determinan típicamente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando estándares de poliestireno que cubren el intervalo de medición. Las muestras se disuelven típicamente en tetrahidrofurano previamente a la filtración y la inyección en la columna cromatográfica.

Los siguientes párrafos describen realizaciones de los diferentes compuestos que se pueden usar para hacer el prepolímero A.

Compuesto (Ai) de poliisocianato

Por compuestos (Ai) de poliisocianato se entienden compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos isocianato. Preferiblemente, el compuesto de poliisocianato comprende como máximo tres grupos isocianato. El compuesto (Ai) de poliisocianato es lo más preferiblemente un diisocianato.

El compuesto de poliisocianato se selecciona generalmente entre poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos o combinaciones de estos.

Ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos son el 1,6-diisocianatohehexano (HDI), el 1,1'-metilen-bis[4-isocianatociclohexano] (H12MDI), el 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano (isoforona diisocianato, IPDI) y el 1,3-diisocianatometilciclohexano (H6XDI). Los poliisocianatos alifáticos que contienen más de dos grupos isocianato son, por ejemplo, los derivados cíclicos de los diisocianatos mencionados anteriormente, como el 1,6-diisocianatohehexano biuret y el isocianurato.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos son diisocianato de 2,4-tolueno (TDI), 1,1'-metilen-bis[4-isocianatobenceno] (MDI), diisocianato de m-xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de 4,4'-dibencilo (DBDI), diisocianato de tolidina (TODI) y diisocianato de 1,4-fenileno (PPDI).

El poliisocianato se selecciona preferiblemente entre poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos. Un ejemplo de ello es el 1,1'-metilen-bis[4-isocianatociclohexano] (H12MDI).

Lo más preferible es que el poliisocianato (Ai) sea de origen biológico y tenga un contenido de biocarbono de más del 20 % en peso. Un poliisocianato (Ai) de origen biológico preferido que se usa es el diisocianato de pentano o un derivado del diisocianato de pentano. El derivado del diisocianato de pentano puede ser un producto de trimerización u oligomerización del diisocianato de pentano, como un isocianurato, un biuret, un alofanato o un oligómero, todos ellos lineales o parcialmente bloqueados.

Ejemplos de este tipo de poliisocianatos (Ai) a base de diisocianatos de pentano de origen biológico que ya se encuentran en el mercado son Desmodur® ECO N 7300, Stabio® D-370N o Stabio® D-376N. Otro ejemplo de poliisocianato (Ai) es Tolonate™ X FLO 100.

Preferiblemente, el poliisocianato (Ai) se obtiene a partir de la reacción parcial de un compuesto (Aia) alcohólico que tiene en promedio una función hidroxilo por molécula con un poliisocianato (Aib). El compuesto (Aia) alcohólico comprende preferiblemente un contenido de origen biológico de más del 20 % en peso. Un poliisocianato (Aib) preferido que se usa se basa en diisocianato de pentano de origen biológico. El poliisocianato (Aib) más preferido es Desmodur® ECO N 7300, Stabio® D-370N o Stabio® D-376N.

El compuesto (Aia) alcohólico se usa lo más preferiblemente para disminuir la funcionalidad del poliisocianato a una concentración de dos funcionalidades de isocianato por molécula previamente a la reacción con (Aii), (Aiii), (Aiv) y, si está presente, (Av) y (Avi). El compuesto (Aia) alcohólico tiene en promedio una función hidroxilo por molécula y puede ser un alcohol primario, secundario o terciario. La estructura de (Aia) es R-OH, en donde el grupo R puede ser alifático, cicloalifático o aromático.

Preferiblemente, el compuesto (Aia) alcohólico es de origen biológico y tiene un contenido de carbono renovable de más del 20 % en peso. Los ejemplos preferidos de dichos compuestos (Aia) alcohólicos de origen biológico son metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, decanol, undecanol, dodecanol u octadecanol.

La cantidad de compuesto (Ai) de poliisocianato usada para la síntesis del prepolímero (A) de poliuretano está generalmente en el intervalo del 10 % al 60 % en peso del prepolímero (A) de poliuretano, preferiblemente del 20 % al 50 % en peso y más preferiblemente del 30 % al 40 % en peso.

Compuesto (Aii) hidrofílico

El compuesto (Aii) hidrofílico contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato y que es

capaz de hacer que el prepolímero A de poliuretano sea dispersable en un medio acuoso ya sea directamente o después de la reacción con un agente neutralizante orgánico o inorgánico para proporcionar una sal de este.

- El compuesto (Aii) hidrofílico es generalmente un monoalcohol o un poliol que comprende un grupo funcional que puede exhibir una naturaleza hidrófila iónica o no iónica. Preferiblemente, es un poliol que contiene uno o más grupos de sal aniónicos, tales como grupos de sal de carboxilato, sulfonato y fosfonato o grupos ácidos que pueden convertirse en un grupo de sal aniónico, tal como grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico. Se prefieren los ácidos hidroxicarboxílicos representados por la fórmula general $(HO)_xR(COOH)_y$, en donde R representa un resto de hidrocarburo lineal o ramificado que tiene de 1 a 36 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, y x e y son independientemente números enteros de 1 a 3. Los ejemplos de estos ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido cítrico de base biológica, ácido málico, ácido glicólico, ácido láctico y ácido tartárico. Otro ejemplo es el ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico de base biológica. Los ácidos hidroxicarboxílicos preferidos son los ácidos α,α -dimetilolalcanoicos, en donde $x = 2$ e $y = 1$ en la fórmula general anterior, como, por ejemplo, ácido 2,2-dimetilolpropiónico y ácido 2,2-dimetilolbutanoico. El más preferido es el ácido 2,2-dimetilolpropiónico. El compuesto (Aii) hidrofílico puede ser un componente no iónico seleccionado entre polímeros de poli(óxido de etileno) hidroxilados o copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno)-co-poli(óxido de propileno) hidroxilados, que son preferiblemente de base biológica. Un ejemplo de dichos polímeros de poli(óxido de etileno) hidroxilados es YMER® N120.

Preferiblemente, el compuesto (Aii) hidrofílico tiene un contenido de biocarbono de más del 20 % en peso en vista del contenido total de carbono del compuesto (Aii).

- La cantidad de compuesto (Aii) hidrofílico usada para la síntesis del prepolímero (A) de poliuretano está generalmente en el intervalo del 1 % al 30 % en peso en vista del peso total del prepolímero (A) de poliuretano, preferiblemente del 2 % al 10 % en peso, lo más preferiblemente del 3 % al 6 % en peso.

Compuesto (Aiii), (Aiv) y (B) etilénicamente insaturado de origen biológico

- Por compuesto (Aiii) etilénicamente insaturado que contiene esencialmente un grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato se designan en la presente invención compuestos que comprenden al menos una función insaturada, tal como un grupo acrílico o metacrílico, y una función nucleófila capaz de reaccionar con un isocianato, preferiblemente un grupo hidroxilo. Se prefieren los compuestos monohidroxilados de (met)acrilóilo, más particularmente los compuestos monohidroxilados de poli(met)acrilóilo. Se prefieren particularmente los acrilatos. Los grupos alílicos son una opción.

- Por compuesto (Aiv) etilénicamente insaturado que contiene al menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con grupos isocianato se designan en la presente invención compuestos que comprenden al menos una función insaturada tal como un grupo acrílico o metacrílico y al menos dos funciones nucleófilas capaces de reaccionar con un isocianato, preferiblemente grupos hidroxilo. Se prefieren los compuestos polihidroxilados de (met)acrilóilo, más particularmente los compuestos polihidroxilados de poli(met)acrilóilo. Se prefieren particularmente los acrilatos. Los grupos alílicos son una opción.

Según esta invención, los compuestos (Aiii) y (Aiv) etilénicamente insaturados son de base biológica y cada uno comprende al menos un 20 % en peso de contenido de biocarbono, preferiblemente al menos un 25 % en peso, más preferiblemente al menos un 40 % en peso, lo más preferiblemente al menos un 60 % en peso y lo más preferiblemente al menos un 80 % en peso.

- El compuesto (Aiii) y (Aiv) y/o (B) etilénicamente insaturado se puede obtener haciendo reaccionar un compuesto que comprende al menos una función etilénicamente insaturada con un compuesto reactivo de base biológica para formar el compuesto (Aiii) etilénicamente insaturado que tiene esencialmente una función nucleofílica capaz de reaccionar con un isocianato, para formar el compuesto (Aiv) etilénicamente insaturado que tiene al menos dos funciones nucleofílicas capaces de reaccionar con un isocianato, para formar el compuesto (B) etilénicamente insaturado que no tiene funciones nucleofílicas capaces de reaccionar con un isocianato. También, el compuesto que comprende al menos una función insaturada puede ser de base biológica. Preferiblemente, el compuesto reactivo de base biológica es un hidroxilo o un epóxido.

El compuesto que comprende al menos una función etilénicamente insaturada puede ser un ácido carboxílico o un éster de este o un epóxido etilénicamente insaturado.

- La reacción es típicamente una reacción de esterificación directa. Cuando se usa un éster del compuesto de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, entonces la reacción es una reacción de transesterificación.

Preferiblemente, el compuesto de ácido carboxílico etilénicamente insaturado se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido citracónico, ácido cinámico, ácido aconítico o una mezcla de estos.

- Preferiblemente, el epóxido etilénicamente insaturado es un (met)acrilato de glicidilo.

Los compuestos de base biológica reactivos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en aceites orgánicos o derivados de aceites orgánicos, compuestos de ácido carboxílico, ácidos grasos y derivados, dímeros de ácidos grasos y derivados, y polioles de base biológica y derivados de estos.

- 5 Los polioles de origen biológico pueden ser polioles alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Incluyen alcoholes grasos, dímeros de alcoholes grasos, carbohidratos, alcoholes de azúcar y derivados de estos. Ejemplos de otros tipos de polioles de origen biológico son polioles de colofonia, polioles de (poli)farneseno, (poli)alquilenglicoles y (poli)alquilenopolioles. Otros polioles de origen biológico también pueden ser trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol. Ejemplos de (poli)alquilenglicoles son dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetraetilenglicol.
- 10 Derivados de poliol de base biológica son preferiblemente derivados de polioles de glicolida, lactida, lactona, poli(óxido de alquilen), tales como derivados de poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno) de los polioles. Un ejemplo de ellos es el poli(óxido de propileno) y sorbitol. El aceite orgánico o el derivado de aceite orgánico es preferiblemente un aceite epoxidado de base biológica, que se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de ricino epoxidado, aceite de coco epoxidado, aceite de maíz epoxidado, aceite de semilla de algodón epoxidado, aceite de oliva epoxidado, aceite de palma epoxidado, aceite de maní epoxidado, aceite de girasol epoxidado, aceite de cártamo epoxidado, resinas de lejías celulósicas epoxidadas, aceite de cáscara de anacardo epoxidado o un ácido graso epoxidado de base biológica de estos. Típicamente, el aceite epoxidado de base biológica se hace reaccionar con una molécula etilénicamente insaturada que porta al menos un ácido carboxílico, como el ácido (met)acrílico.
- 15
- 20 Preferiblemente, el derivado de aceite orgánico es un derivado de cardanol. Ejemplos conocidos son derivados de cardanol epoxidados como, por ejemplo, Cardolite® Ultralite 513 o Cardolite® NC 514SG. Un ejemplo de otro derivado de poliol de base biológica son las colofonias epoxidadas como, por ejemplo, Altamer® RTE. Otros sustitutos para estos derivados de aceite orgánico son, por poner un ejemplo, ésteres de glicidilo de ácido versático, como Cardura® E10P, o poliéteres epoxifuncionales de base biológica a base de glicerol, como Araldite® DY-S.
- 25 Los ácidos grasos o dímeros de ácidos grasos de origen biológico son preferiblemente compuestos de ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos de origen biológico. Ejemplos de ellos son los ácidos grasos monocarboxílicos, como el ácido butanoico, el ácido hexanoico, el ácido octanoico, el ácido decanoico, y los ácidos grasos policarboxílicos, como el ácido butanodioico, el ácido pentanodioico, el ácido hexanodioico, el ácido octanodioico, el ácido nonanodioico, el ácido decanodioico y el ácido dodecanodioico.
- 30 Los compuestos de ácido carboxílico de base biológica adecuados contienen preferiblemente más de un ácido carboxílico. Ejemplos de ellos son ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutacónico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido trimésico.
- El ácido graso de origen biológico o dímero de ácido graso puede ser un ácido graso saturado como ácido butírico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico; un ácido graso monoinsaturado como el ácido oleico; o un ácido graso poliinsaturado como el ácido linoleico.
- 35
- El dímero de ácido graso de origen biológico se obtiene a partir de los ácidos grasos antes mencionados, en particular, de los ácidos grasos monoinsaturados como el ácido oleico.
- Un tipo particular de derivado de ácido graso de origen biológico o derivado de dímero de ácido graso es un alcohol graso o un dímero de alcohol graso que se puede obtener directamente a partir de la transformación química del ácido graso o dímero de ácido graso original. También se pueden formar mediante la reacción de un ácido graso o un dímero de ácido graso con un poliol, como un poliol de origen biológico. Los polioles preferidos son trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y tetraetilenglicol.
- 40
- Preferiblemente, el compuesto (Aiii) (Aiv) y (B) etilénicamente insaturado de base biológica a base de ácido graso o derivados de ácido graso se hacen haciendo reaccionar un ácido graso o un dímero de ácido graso con un poliol en presencia de ácido acrílico y ácido metacrílico. Un experto en la materia sabe qué estequiometría usar para proporcionar la funcionalidad hidroxilo requerida de los compuestos (Aiii) o (Aiv).
- 45
- El ácido graso o dímero de ácido graso de origen biológico también puede reaccionar con una molécula etilénicamente insaturada que porta al menos un grupo epoxi. Un ejemplo de esta molécula es el metacrilato de glicidilo. Por poner un ejemplo, el ácido láurico puede reaccionar estequiométricamente con el metacrilato de glicidilo o con Cardolite 513 para proporcionar un compuesto (Aiii) insaturado. Alternativamente, el dímero C36 del ácido esteárico puede reaccionar estequiométricamente con el metacrilato de glicidilo o con Cardolite 513 para proporcionar un compuesto (Aiv) insaturado.
- 50
- El ácido itacónico puede reaccionar estequiométricamente con metacrilato de glicidilo o con Cardolite 513 para proporcionar un compuesto (Aiv) insaturado.
- 55
- El ácido cítrico puede reaccionar total o parcialmente con metacrilato de glicidilo o con Cardolite 513 para proporcionar

un compuesto (Aiv) insaturado; si hay uno o varios ácidos carboxílicos restantes en la molécula, también es un ejemplo de compuesto (Aii).

Alternativamente, el ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico puede reaccionar total o parcialmente con metacrilato de glicidilo o con Cardolite 513 para proporcionar un compuesto (Aiv) insaturado; si hay uno o varios ácidos carboxílicos restantes en la molécula, también es un ejemplo de compuesto (Aii).

Los alcoholes de azúcar de origen biológico o sus derivados pueden ser etilenglicol, glicerol, diglicerol, triglicerol, eritritol, arabitól, sorbitol y sus derivados de glicolida, derivados de lactida, derivados de lactona, derivados de poli(óxido de alquileo). Otros ejemplos de derivados de alcoholes de azúcar de origen biológico son isosorbida, isomanida e isoidida.

Los carbohidratos (o sacáridos) pueden ser compuestos de base biológica polihidroxilados que incluyen azúcares, almidón y celulosa. Los sacáridos se pueden dividir en cuatro grupos químicos: monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos. Los monosacáridos y disacáridos con el peso molecular más bajo se denominan azúcares y son los preferidos en el marco de esta invención. Los ejemplos de monosacáridos incluyen glucosa, galactosa, fructosa y xilosa. Los ejemplos de disacáridos incluyen sacarosa, lactosa, maltosa, isomaltulosa y trehalosa. Los ejemplos de oligosacáridos incluyen maltodextrina, rafinosa y estaquiosa. Los ejemplos de polisacáridos incluyen glucógeno, celulosa, hemicelulosa, pectinas, amilosa, amilopectina y almidones, así como sus derivados, incluida la biotransformación de estos productos en biorreactores en presencia de enzimas.

El compuesto (Aiii) etilénicamente insaturado tiene como cantidad de grupos reactivos capaces de reaccionar con un isocianato, también llamado función nucleofílica, o funcionalidad de esencialmente 1. La función nucleofílica es preferiblemente un grupo hidroxilo.

Ejemplos de tales compuestos son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilamida de hidroxietilo, mono(met)acrilato de isosorbida, tri(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de ditrimetilolpropano, di(met)acrilato-(poli)propoxilato de glicerol, tri(met)acrilato-(poli)propoxilato de diglicerol, (poli)propoxilato-penta(met)acrilato de sorbitol. Otro ejemplo es la (poli)lactida de acrilato de hidroxietilo.

El compuesto (Aiv) etilénicamente insaturado, tiene como cantidad de grupos reactivos capaces de reaccionar con un isocianato, también llamado función nucleófila, o funcionalidad de al menos 2, preferiblemente de 2 a 3 por compuesto, lo más preferiblemente 2 por compuesto. La función nucleófila es preferiblemente un grupo hidroxilo.

Ejemplos de dichos compuestos son di(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, (met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de ditrimetilolpropano, (met)acrilato-propoxilato de glicerol, di(met)acrilato-propoxilato de diglicerol y propoxilato-tetra(met)acrilato de sorbitol.

Es posible que los compuestos (Aiii), A(iv) y (B) se obtengan a partir de lignina como precursor de materia prima de base biológica, después de la transformación química y la funcionalización requeridas en el marco de esta invención.

La funcionalidad deseada de (Aiii) y (Aiv) se obtiene controlando el procedimiento y las relaciones estequiométricas correctas del compuesto que comprende al menos una función etilénicamente insaturada y los compuestos de base biológica reactivos.

En una realización, la cantidad de grupos reactivos de isocianato del compuesto (Aiv) etilénicamente insaturado se puede controlar haciendo reaccionar una porción del grupo reactivo de isocianato con un compuesto de bloqueo capaz de reaccionar con grupos reactivos de isocianato y opcionalmente generar otra funcionalidad para la molécula. Dicho compuesto de bloqueo es preferiblemente un anhídrido cíclico que genera un grupo ácido carboxílico. Los anhídridos succínico y maleico son particularmente preferidos.

De esta manera es posible controlar la funcionalidad nucleofílica de los compuestos (Aiii) o (Aiv) y también es posible obtener un polímero A de poliuretano con el peso molecular y la cantidad de ramificación deseados sin riesgo de formación de gel.

En una realización particular, el compuesto (Aiii) o (Aiv) y (B) etilénicamente insaturado de base biológica se puede obtener

- haciendo reaccionar un aceite epoxidado natural con un compuesto de ácido carboxílico etilénicamente insaturado para obtener un poliol etilénicamente insaturado;

- haciendo reaccionar el poliol etilénicamente insaturado con un anhídrido cíclico para obtener un poliol etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional de ácido carboxílico.

En esta realización, el anhídrido es preferiblemente un anhídrido cíclico y es preferiblemente un anhídrido succínico o un anhídrido maleico.

En una realización, el compuesto (Aiii) etilénicamente insaturado tiene un índice de hidroxilo de entre 20 mg KOH/g y

500 mg KOH/g, como, por ejemplo, entre 40 mg KOH/g y 200 mg KOH/g. En una realización, el compuesto (Aiv) etilénicamente insaturado tiene un índice de hidroxilo de entre 20 mg KOH/g y 800 mg KOH/g, como, por ejemplo, entre 40 mg KOH/g y 200 mg KOH/g.

Preferiblemente, el compuesto (Aiii) y/o (Aiv) porta de 2 a 5 grupos etilénicamente insaturados por molécula.

5 En una realización, la composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica comprende al menos un compuesto (B) etilénicamente insaturado diferente de (Aiii) y (Aiv) que no tiene ningún grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato de los compuestos (B) etilénicamente insaturados de manera completa diferentes de (Aiii) y (Aiv). Este producto se añade normalmente al prepolímero (A) de poliuretano etilénicamente insaturado para proporcionar las propiedades adicionales deseadas.

10 También es posible que durante la reacción de esterificación que conduce a los compuestos (Aiii) y (Aiv), la mezcla de reacción en equilibrio contenga una porción en donde todos los grupos reactivos capaces de reaccionar con un isocianato, reaccionan con el ácido etilénicamente insaturado y ya no son capaces de reaccionar con un grupo isocianato. Estos productos de reacción también constituyen al menos un compuesto (B) etilénicamente insaturado diferente de (Aiii) y (Aiv) que no tiene ningún grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato.

15 En otra realización, el compuesto (B) también puede ser un acrilato de uretano de origen biológico diferente del prepolímero (A). Un acrilato de uretano de origen biológico adecuado se puede obtener, por poner un ejemplo, mediante la reacción estequiométrica completa entre Desmodur® ECO N 7300 y Cardolite® NX7202 o entre Desmodur® ECO N 7300, Cardolite® NX7202 y 2-etil-1,3-hexanodiol.

20 El compuesto (B) se puede añadir alternativamente a la composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica, como tal o como una emulsión preparada por separado.

La cantidad de compuesto (Aiii) es generalmente del 10 % al 50 % en peso del prepolímero (A) de poliuretano, preferiblemente del 25 % al 40 % en peso. La cantidad de compuesto (Aiv) es generalmente del 10 % al 50 % en peso del prepolímero (A) de poliuretano, preferiblemente del 25 % al 40 % en peso.

25 La cantidad de compuesto (B) generalmente es del 0 % al 50 % en peso de la composición de poliuretano, preferiblemente del 0 % al 25 %.

30 El compuesto (Aiv) etilénicamente insaturado se prepara con una concentración del 0 % al 40 % en peso de bisfenol A, preferiblemente del 0 % al 20 % en peso de bisfenol A, lo más preferiblemente sin usar bisfenol A. El bisfenol A es un compuesto común que se usa como material de partida para composiciones de (met)acrilato curables por UV, típicamente como diacrilato de éter diglicídico de bisfenol A. Debido a la presión sanitaria y medioambiental en relación con la toxicología y la ecotoxicidad del bisfenol A, se evita su uso. En su lugar se utilizan sustitutos más seguros, como bases de acrilatos sobre éter diglicídico de butanodiol, éter diglicídico de vainillina, éter diglicídico de isosorbida, éter diglicídico de hexanodiol, éter diglicídico de ciclohexanodimetanol o se pueden usar epoxi-compuestos heterocíclicos como el isocianurato de triglicídico u otras alternativas similares.

35 Desde el punto de vista de la arquitectura del polímero, los compuestos (Aiii) introducen una insaturación etilénica terminal en el prepolímero (A) y funcionan como moléculas de taponamiento del prepolímero (A). Los compuestos (Aiv) que tienen al menos 2 grupos hidroxilo proporcionan extensión de cadena y/o ramificación de cadena con insaturaciones etilénicas laterales. Solo la combinación de ambos tipos de compuestos de base biológica garantiza un mayor grado de insaturaciones etilénicas que den como resultado un recubrimiento de rendimiento y se complementan con la más alta concentración de biocarbono en el polímero, lo que proporciona la mayor reducción de la huella de carbono como resultado.

40 Monoalcohol o poliol (Av)

En algunas realizaciones, la composición acuosa de poliuretano curable de base biológica que comprende el prepolímero (A) de poliuretano, puede obtenerse además a partir de la reacción de los compuestos (Ai), (Aii), (Aiii), (Aiv) y (Av).

45 El monoalcohol o poliol (Av) es diferente de (Ai), (Aii), (Aiii) o (Aiv) y tiene un contenido de biocarbono de más del 20 % en peso, preferiblemente más del 40 % en peso, incluso más preferiblemente más del 60 % en peso, lo más preferiblemente más del 80 % en peso, lo más preferiblemente más del 80 % en peso y contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato. Preferiblemente, se usa un poliol que comprende al menos dos grupos hidroxilo.

50 El monoalcohol (Av) puede ser metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, decanol, dodecanol, terpeneol.

Preferiblemente, el compuesto (Av) es un poliol seleccionado del grupo que consiste en un diol o poliol alifático, cicloalifático o aromático, un azúcar de base biológica, un alcohol de azúcar de base biológica, un alcohol graso o un dímero de alcohol graso, un poliol de policarbonato, un poliol de poliéster, un poliol de poliéter, un poliol de poliácido

o mezclas de estos.

Preferiblemente, el alcohol de azúcar o derivado de base biológica es un etilenglicol, glicerol, diglicerol, eritritol, arabitol, sorbitol, isosorbida, isomanida, isoidida.

El compuesto (Av) puede derivarse de aceites vegetales o almidón.

- 5 El compuesto (Av) también puede ser un monoalcohol o un poliol que está (poli)etoxilado o (poli)propoxilado, o una (poli)lactona o un derivado de (poli)lactida.

El compuesto (Av) puede ser un diol o poliol alifático o cicloalifático como 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, dodecanodiol, ciclohexanodimetanol. También puede ser dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetraetilenglicol, tetrapropilenglicol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol.

- 10 El compuesto (Av) puede ser un poliéster poliol que tenga preferiblemente un peso molecular promedio numérico de al menos 400 daltons y preferiblemente no superior a 4000 daltons, lo más preferiblemente no superior a 1000 daltons. El poliéster poliol también puede contener insaturaciones vinílicas residuales adecuadas para el secado al aire oxidativo.

- 15 El poliéster poliol puede ser una reacción de un poliol, tal como los polioles descritos anteriormente, con un poli(ácido carboxílico), preferiblemente ácidos dicarboxílicos. Los poli(ácidos carboxílicos) que pueden usarse para la formación de estos poliéster polioles pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos. Los ácidos dicarboxílicos particularmente preferidos son ácido succínico, ácido adípico, ácido tartárico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido cítrico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutárico, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido piromelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico y, de manera importante, dímeros de ácidos grasos. Pueden usarse otros poli(ácidos carboxílicos), entre ellos ésteres cíclicos (como gama - butirólactona o épsilon-caprolactona), diésteres cíclicos (como glicolida o lactida) o anhídrido cíclico (como anhídrido ftálico o anhídrido maleico).

- 25 En un caso particular de uso de un poliéster poliol, se pueden usar polihidroxicanoatos (PHA). Los PHA son poliésteres producidos por numerosos microorganismos, incluidas las bacterias, y que implican una amplia gama de monómeros diferentes. Los carbohidratos y los aceites vegetales se usan generalmente como materias primas para la fermentación que conduce a los PHA. Estos poliésteres pueden presentar cierta cristalinidad y son biodegradables y compostables. Normalmente tienen una buena resistencia al agua y son estables térmicamente y a los rayos UV. Los derivados hidroxilados adecuados en el marco de esta invención se pueden obtener, por poner un ejemplo, mediante una transesterificación adicional de los poliésteres.

- 30 En otro caso particular de uso de un poliéster poliol, se pueden usar poli(ácidos lácticos) lineales o ramificados y derivados de estos que presenten grupos hidroxilo residuales. Los poli(ácidos lácticos) son biopolímeros que se usan cada vez más en la industria.

- 35 En otro caso más de uso de un poliéster poliol, también se consideran polímeros lineales o ramificados hechos a partir de ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico y típicamente son derivados de la cutina.

Los derivados hidroxilados de PHA y poli(ácido láctico) también pueden acrilarse como compuesto (Aiii) y/o (Aiv) en el marco de esta invención.

- 40 El compuesto (Av) puede ser un policarbonato poliol que tenga preferiblemente un peso molecular promedio numérico de al menos 400 daltons y no superior a 4000 daltons, lo más preferiblemente no superior a 1000 daltons. Por lo tanto, son ejemplos de policarbonato poliol los productos de reacción de un poliol con fosgeno, carbonatos de dialquilo tales como carbonato de dimetilo, con carbonatos de diarilo tales como carbonato de difenilo o con carbonatos cíclicos tales como carbonato de etileno y/o de propileno.

- 45 El compuesto (Av) puede ser un poliéter poliol que tenga preferiblemente un peso molecular promedio numérico de al menos 400 daltons y no superior a 4000 daltons, lo más preferiblemente no superior a 1000 daltons. Ejemplos de poliéter poliol son polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, así como copolímeros aleatorios o de bloque derivados de ellos.

- 50 El compuesto (Av) también puede ser un poliácido poliol que tenga preferiblemente un peso molecular promedio numérico de al menos 400 daltons y no superior a 4000 daltons, lo más preferiblemente no superior a 1000 daltons. Puede incluir aquellos polímeros preparados mediante la polimerización radicalica (viva) de monómeros (met)acrílicos y/o de (met)acrilamida, por poner un ejemplo, iniciada por un iniciador de radicales térmicos hidroxilado en presencia de un agente de transferencia de cadena hidroxilado, tal como 2-mercaptoetanol.

El compuesto (Av) también puede ser un poliamida poliol.

Es posible que el compuesto (Av) se obtenga a partir de lignina como precursor de materia prima de base biológica, después de la transformación química y la funcionalización requeridas en el marco de esta invención.

Los compuestos preferidos (Av) son poliéster polioles y policarbonato polioles. El monoalcohol puede seleccionarse entre metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol, heptanol, octanol, decanol, dodecanol y similares.

- 5 La cantidad total de poliol (Av) en el prepolímero de poliuretano (A) es normalmente del 0 % al 50 % en peso del prepolímero (A) de poliuretano, preferiblemente del 0 % al 30 % en peso, lo más preferiblemente del 0 % al 15 % en peso.

Monoamina o poliamina (Avi)

En algunas realizaciones, la composición acuosa de poliuretano curable de base biológica comprende el prepolímero (A) de poliuretano que puede obtenerse a partir de la reacción de los compuestos (Ai), (Aii), (Aiii), (Aiv), opcionalmente (Av) y (Avi).

- 10 Preferiblemente, el compuesto mono- o poliamina (Avi) es una amina, diamina o poliamina alifática, cicloalifática o aromática.

- 15 El compuesto (Avi) comprende grupos amino activos capaces de hacer un taponamiento de cadena o una extensión de cadena a partir de los grupos terminales isocianato restantes del prepolímero. El extensor de cadena es, de forma adecuada, una poliamina primaria o secundaria alifática, alicíclica, aromática o heterocíclica soluble en agua que tiene hasta 36, preferiblemente hasta 12, átomos de carbono. También puede ser hidrazina. La cantidad total de compuesto (Avi) usada se calcula generalmente según la cantidad de grupos isocianato residuales presentes en el prepolímero de poliuretano. La relación de grupos isocianato en el prepolímero con respecto a los grupos amino en el extensor de cadena (Avi) durante la extensión de cadena está generalmente en el intervalo de aproximadamente 1:0.9 a aproximadamente 1:1, de manera preferible de aproximadamente 1:0.95 a aproximadamente 1:1 sobre una base equivalente. Esta relación es más preferiblemente 1:1 para obtener un polímero de poliuretano completamente reaccionado sin grupos isocianato residuales.

- 25 La poliamina usada para la extensión de la cadena tiene preferiblemente una funcionalidad promedio de 2 a 4, más preferiblemente de 2 a 3. La poliamina preferida tiene una funcionalidad promedio de 2. Los ejemplos de dichos extensores de cadena (Avi) útiles en la presente memoria comprenden hidrazina, piperazina, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 2-metil-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, isofoconadiazina, m-xililendiamina, bis(4-aminociclohexil)metano, polioxitilenaminas y polioxiipropilenaminas (por ejemplo, Jeffamines de TEXACO), así como mezclas de estos.

- 30 La amina usada para el taponamiento de cadena tiene una funcionalidad de 1. Ejemplos de tales aminas son metilamina, dimetilamina, propilamina, isopropilamina, dipropilamina, diisopropilamina, butilamina, dibutilamina, isobutilamina, diisobutilamina, terc-butilamina, di-terc-butilamina, pentilamina, dipentilamina, hexilamina, dihexilamina, bencilamina, dibencilamina.

- 35 En otra realización de la invención, la amina (Avi) puede portar una funcionalidad adicional como es el caso de los aminoácidos naturales como la glicina, la alanina o la lisina. Otro ejemplo es la sal sódica de N-(3-sulfopropil) polipropilenglicoldiamina (Poly-EPS de Rashig).

Preferiblemente, la monoamina o poliamina (Avi) es de base biológica y comprende un contenido de biocarbono de al menos el 20 % en peso, preferiblemente al menos el 40 % en peso, más preferiblemente al menos el 60 % en peso, lo más preferiblemente al menos el 80 %.

- 40 Un ejemplo de monoamina o poliamina de origen biológico es la 1,5-pentanodiamina. Otro ejemplo es la Priamina 1073 de Croda.

Preferiblemente, no se usa ningún compuesto extensor de cadena (Avi).

Procedimiento

- 45 Otro aspecto de la invención se relaciona con un procedimiento para hacer una composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según la invención, obtenible mediante un procedimiento que comprende los pasos siguientes:

- (a) formación de un poliuretano insaturado a partir de los compuestos (Ai), (Aii), (Aiii), (Aiv), y opcionalmente (Av) y/o (Avi), opcionalmente en presencia de (B); opcionalmente en presencia de un disolvente;
- (b) opcionalmente la neutralización de la composición formada en el paso (a);
- (c) dispersión de la composición formada en el paso (a) o (b) en agua para formar un poliuretano insaturado disperso;
- 50 (d) opcionalmente, extensión o taponamiento de la cadena mediante la reacción del poliuretano insaturado disperso con el compuesto (Avi); y

(e) opcionalmente, extracción del disolvente del procedimiento al vacío.

La formación del poliuretano insaturado en el paso (a) se puede hacer en un disolvente. El disolvente se retira después del paso (d) mediante extracción al vacío a una temperatura moderada por debajo de los 100 °C.

5 En caso de que el prepolímero de poliuretano etilénicamente insaturado se haga usando poliol (Av), entonces se añade (Av) en el paso (a) para reaccionar con los compuestos (Ai), (Aii), (Aiii) y (Aiv).

En caso de que el prepolímero de poliuretano etilénicamente insaturado se haga usando poliamina (Avi), entonces se puede añadir (Avi) en el paso (a) para reaccionar con los compuestos (Ai), (Aii), (Aiii) y (Aiv) y opcionalmente (Av).

El procedimiento puede comprender además el paso de reacción con un agente neutralizante (paso b). Esto se puede hacer de forma que los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (Aii) se conviertan en sales aniónicas.

10 El procedimiento se puede hacer haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de los grupos isocianato presentes en el compuesto (Ai) con los grupos reactivos isocianato presentes en los compuestos (Aii), (Aiii), (Aiv) y si están presentes (Av) y (Avi).

15 Los agentes reaccionantes del paso (a) se usan generalmente en proporciones correspondientes a una relación equivalente de grupos isocianato proporcionados por el compuesto (Ai) a grupos reactivos isocianato proporcionados por los compuestos (Aii), (Aiii) y (Aiv) y opcionalmente (Av) y/o (Avi) en la mezcla de reacción, donde la relación equivalente está entre 0.8:1 y 1.2:1, de manera preferible entre aproximadamente 0.9:1 y 1.1:1, lo más preferiblemente 1:1.

En caso de que se produzca un mayor alargamiento o taponamiento de la cadena, los isocianatos residuales pueden reaccionar con el compuesto (Avi) opcional.

20 La reacción se hace de manera preferible en condiciones sustancialmente anhidras y a una temperatura entre 30 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 50 °C y 100 °C, hasta que la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato esté sustancialmente completa. El contenido de isocianato puede seguirse mediante la titulación por retroceso con una amina, normalmente dibutilamina.

25 La reacción puede facilitarse mediante la adición de un 5 % a un 40 %, preferiblemente de un 15 % a un 30 %, en peso de un disolvente para reducir la viscosidad del prepolímero y evitar reacciones secundarias que conduzcan a ramificaciones no deseadas o a la formación de gel. Es preferiblemente soluble en agua con una temperatura de ebullición del agua baja (<100 °C). El disolvente es preferiblemente acetona o metil etil cetona.

30 Es habitual usar catalizadores para acelerar la reacción de los isocianatos con los grupos reactivos de los isocianatos. El neodecanoato de bismuto se prefiere al dilaurato de dibutilestano. A menudo se añaden inhibidores específicos para evitar que los grupos etilénicamente insaturados reaccionen ya durante la reacción y den lugar a un gel. El butilhidroxitolueno se prefiere al butilhidroxianisol, al éter monometílico de hidroquinona y a la hidroquinona. Un experto en la materia conoce bien el tipo de catalizadores e inhibidores que se pueden usar para facilitar la reacción.

35 En el marco de la presente invención es posible usar un procedimiento secuencial durante el cual el compuesto (Ai) y/o los compuestos (Aiv), (Aii), (Aiii), (Av) y (Avi) se añaden de manera secuencial y/o de manera incremental en dos o varias porciones, o con una alimentación continua. La razón de esto es un mejor control de la exotermicidad de la reacción, especialmente cuando no hay disolvente. Otra ventaja es controlar la arquitectura y la distribución del peso molecular del polímero de una manera favorable, por poner un ejemplo, para limitar la viscosidad.

40 En una realización especial de la reacción, los grupos isocianato libres restantes proporcionados por la reacción del compuesto (Ai) con (Avi) se hacen reaccionar intencionadamente para dar grupos alofanato y/o biurets. Esto proporciona un aumento del peso molecular y una ramificación de la cadena que puede ser favorable para el rendimiento final de la dispersión de polímero.

45 El prepolímero obtenido después de la reacción de (Ai), (Aii), (Aiii), (Aiv), (Av) y (Avi), si está presente, se neutraliza primero (si es apropiado) y luego se dispersa en un medio acuoso añadiendo el prepolímero al agua o, a la inversa, añadiendo agua al prepolímero. Si están presentes los compuestos (B), estos suelen estar presentes en el prepolímero antes de los pasos de neutralización y dispersión. Normalmente, esta dispersión se realiza bajo mezcla de alto cizallamiento.

50 Cuando la dispersión requiere la neutralización preliminar de los grupos hidrófilos proporcionados por el compuesto (Aii), tales como los grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico en sales aniónicas, esto se hace preferiblemente añadiendo un agente neutralizante orgánico o inorgánico al prepolímero o al agua. Los agentes neutralizantes adecuados incluyen aminas terciarias orgánicas volátiles tales como trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tributilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilanilina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-metilpiperazina, N-metilpirrolidina y N-metilpiperidina. Se prefiere la trietilamina. Los agentes neutralizantes adecuados incluyen bases inorgánicas no volátiles que comprenden cationes metálicos monovalentes, preferiblemente metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio y aniones tales como hidróxidos, hidruros,

carbonatos y bicarbonatos que no permanecen en la dispersión como tales. Se prefiere el hidróxido de sodio.

La cantidad total de estos agentes neutralizantes se puede calcular en función de la cantidad total de grupos ácidos que se van a neutralizar. La relación molar entre el grupo ácido y el agente neutralizante es de 1:0.5 a 1:1, preferiblemente de 1:0.8 a 1:1, lo más preferiblemente de 1:0.9 a 1:1. Generalmente se usa una relación estequiométrica de aproximadamente 1:1, a menos que se requiera el tampón obtenido a partir de la neutralización parcial del ácido débil con una base fuerte.

Opcionalmente, se añade un compuesto (Avi) adicional que comprende grupos amino activos capaces de hacer una extensión de cadena o un taponamiento de cadena de los grupos terminales isocianato restantes del prepolímero. Esto se hace generalmente en la fase acuosa a una temperatura entre 5 °C y 90 °C, preferiblemente entre 15 °C y 30 °C. El agua puede actuar como extensor de cadena después de la hidrólisis natural de los isocianatos libres en las aminas correspondientes y la extensión de cadena consecutiva con otros isocianatos restantes para proporcionar ureas.

La cantidad total de compuesto (Avi) usada se calcula generalmente según la cantidad de grupos isocianato residuales presentes en el prepolímero de poliuretano. La relación de grupos isocianato en el prepolímero con respecto a los grupos amino en el extensor de cadena (Avi) durante la extensión de la cadena está generalmente en el intervalo de aproximadamente 1:0.7 a aproximadamente 1:1, de manera preferible de aproximadamente 1:0.9 a aproximadamente 1:1 sobre una base equivalente. Esta relación es más preferiblemente 1:1 para obtener un polímero de poliuretano completamente reaccionado sin grupos isocianato residuales.

En general, después de la formación de la dispersión del prepolímero y cuando esta contiene un disolvente volátil con un punto de ebullición inferior a 100 °C, se extrae de la dispersión polimérica. Esto se hace normalmente a presión reducida y a una temperatura de entre 20 °C y 90 °C, preferiblemente de 40 °C a 60 °C. Se añade agua adicional para compensar la posible pérdida de agua durante la extracción y fijar el contenido de sólidos deseado de la dispersión.

Recubrimiento

La composición acuosa de poliuretano de base biológica curable mediante energía según la invención proporciona un recubrimiento después de la formación de la película y la evaporación completa del agua, seguido de un curado por radiación ultravioleta (UV) o por radiación de haz de electrones (EB). Las composiciones curables por radiación según la presente invención son preferiblemente curables por irradiación ultravioleta en presencia de un fotoiniciador.

El recubrimiento tiene un alto contenido de biocarbono con una reducción de la huella de carbono del material y un impacto en la circularidad altamente deseables. En particular, la composición de poliuretano curable mediante energía de base biológica según la invención proporciona un recubrimiento duro con un alto grado de rendimiento para la protección y el embellecimiento de una amplia gama de sustratos. Entre otras cosas, proporciona una excelente adhesión asociada a buenas propiedades ópticas como transparencia, claridad, opacidad y brillo. También tiene excelentes propiedades de resistencia mecánica y química.

Por lo tanto, la presente invención se refiere también al uso de las composiciones para hacer tintas, barnices o recubrimientos y a un procedimiento para hacer tintas, barnices o recubrimientos en donde se usa una composición como la descrita anteriormente. La impresión digital (tintas de inyección) y la impresión 3D también son particularmente relevantes para la invención.

El recubrimiento, la tinta o el barniz de sobreimpresión preparado a partir de una composición según la invención puede comprender además aditivos tales como fotoiniciadores, reticulantes térmicos, agentes humectantes y niveladores, modificadores de reología, antiespumantes, ceras, colorantes, pigmentos o cargas inorgánicas.

En el marco de esta invención, resulta especialmente adecuado usar un aditivo de base biológica. Un ejemplo relevante es el uso de Bayhydur ECO 701-90 como reticulante térmico de poliisocianato de base biológica dispersable en agua para el curado dual 2K.

La composición de poliuretano también puede contener cualquier otra dispersión o emulsión polimérica diferente de la invención. Preferiblemente, estas dispersiones o emulsiones poliméricas son de base biológica y contienen un contenido de biocarbono superior al 20 %, preferiblemente superior al 40 %, más preferiblemente superior al 60 %, lo más preferiblemente superior al 80 %. Lo más preferiblemente, estas dispersiones o emulsiones poliméricas contienen funcionalidades etilénicamente insaturadas como grupos (met)acrilato.

Por poner un ejemplo, es ventajoso añadir una emulsión en solución acuosa de base biológica a base del aceite epoxidado natural o el ácido graso epoxidado natural descritos previamente. Se prefiere el aceite de soja epoxidado. Se hace reaccionar total o parcialmente con ácido (met)acrílico para obtener un alcohol o poliol etilénicamente insaturado después de la apertura del anillo epoxi. Los grupos hidroxilo se hacen reaccionar total o parcialmente con un anhídrido para obtener un compuesto etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional de ácido carboxílico. El anhídrido es preferiblemente anhídrido succínico. Luego, el producto se neutraliza total o parcialmente con una base orgánica o inorgánica. Se prefiere el hidróxido de sodio. Finalmente, se mezcla opcionalmente con un emulsionante. Se prefieren los emulsionantes de copolímeros de bloque no iónicos con un valor HLB superior a 6,

más preferiblemente superior a 8, incluso más preferiblemente superior a 10, lo más preferiblemente superior a 12, lo más preferiblemente superior a 14. Cuando se añade agua al producto bajo agitación de alto cizallamiento a temperatura ambiente o moderada, se obtiene una emulsión estable con un contenido de sólidos entre el 35 % y el 65 % y con un tamaño bajo de gota por debajo de 500 nm, típicamente por debajo de 150 nm.

5 La invención también se refiere a un método para recubrir una superficie con la composición como se ha descrito anteriormente que comprende los pasos siguientes:

- aplicar dicha composición a la superficie,
- secar térmicamente la composición aplicada,
- curar mediante energía la composición seca usando luz ultravioleta de alta energía en presencia de un

10 fotoiniciador y/o exposición a un haz de electrones de alta energía.

En particular, se puede usar ventajosamente una luz ultravioleta de baja energía (lámpara LED). La luz ultravioleta también se puede proporcionar mediante una lámpara excímera para proporcionar un curado que suministre patrones de superficie y propiedades ópticas deseables, incluido un brillo bajo.

15 Alternativamente, el mecanismo de curado también puede ser total o parcialmente un curado térmico en presencia de iniciadores térmicos bien conocidos en el estado de la técnica, típicamente compuestos de peróxido o azocompuestos con un tiempo medio de descomposición adecuado a la temperatura de curado.

Las composiciones según la invención son particularmente adecuadas para hacer recubrimientos para muebles de madera y suelos resilientes de plástico.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla.

20 Ejemplos

Materias primas

IPDI = Desmodur® I, isoforona diisocianato de Covestro. El producto se usa como agente reaccionante.

HDI = Desmodur® H, hexano diisocianato de Covestro. El producto se usa como agente reaccionante.

25 N7300 = Desmodur® ECO N7300, trímero de pentano diisocianato de origen biológico de Covestro. El producto se usa como agente reaccionante.

MOD1071 = poliéster diol acrilado de base biológica con IOH ~80 mg KOH/g que se obtiene por reacción de un aceite de soja epoxidado que tiene un contenido de oxígeno oxirano de ~7 % con ácido acrílico y anhídrido succínico. El producto se usa como agente reaccionante.

30 MOD1010 = poliéster diol acrilado de base biológica con IOH ~231 mg KOH/g que se obtiene por reacción de diacrilato de bisfenol A diglicidil éter con ácido acrílico. El producto se usa como agente reaccionante.

MOD450 = alcohol de poliéster acrilado de base biológica con IOH ~60 mg KOH/g que se obtiene por la reacción de un dímero de ácido graso que tiene AV ~193 mg KOH/g con pentaeritritol y ácido acrílico. El producto se usa como agente reaccionante.

35 MOD706 = alcohol de poliéster acrilado de base biológica con IOH ~165 mg KOH/g que se obtiene por reacción de propoxilato de glicerol con IOH ~631 mg KOH/g con ácido acrílico. El producto se usa como agente reaccionante.

MOD767 = alcohol de poliéster acrilado de base biológica con IOH ~117 mg KOH/g que se obtiene por reacción de acrilato de hidroxietilo con lactida. El producto se usa como agente reaccionante.

40 AE532 = alcohol etílico metacrilado de base biológica con IOH ~163 mg KOH/g que se obtiene por reacción de metacrilato de glicidilo con ácido láurico. El producto se usa como agente reaccionante.

NX7202 = Cardolite® GX7202 de Cardolite. Monoalcohol acrilado de base biológica derivado de cardanol con IOH ~145 mg KOH/g. El producto se usa como agente reaccionante.

NX7216 = Cardolite® NX7202 de Cardolite. Diol acrilado derivado de cardanol de base biológica con IOH ~125 mg KOH/g. El producto se usa como agente reaccionante.

45 NX9201 = Cardolite® NX9201 de Cardolite. Poliéster diol derivado de cardanol de base biológica con IOH ~72 mg KOH/g. El producto se usa como agente reaccionante.

DMPA = ácido dimetilolpropiónico de Perstorp. El producto se usa como agente reaccionante.

BUTOH = butanol de base biológica de Green Biologics. El producto se usa como agente reaccionante.

N120 = Ymer® N120, polietilenglicol diol con IOH = 120 mg KOH/g de Perstorp. El producto se usa como agente reaccionante.

5 PDA = 1,2 propilendiamina de Lanxess. El producto se usa como agente reaccionante.

BHT = butilatohidroxiltolueno de Merisol. Producto usado como inhibidor de radicales.

BiND = Valikat® Bi 2010, neodecanoato de bismuto de Umicore. Producto usado como catalizador.

TEA = trietilamina de Arkema. El producto se usa como agente neutralizante.

10 NaOH al 30 % = hidróxido de sodio en solución al 30 % en agua de Brenntag. El producto se usa como agente neutralizante.

SR4485 = Acticide® SR4485, composición biocida a base de agua de Thor. El producto se usa como biocida.

ACE = acetona disponible en Brenntag. El producto se usa como disolvente del procedimiento.

H2O = agua desmineralizada.

Ejemplo 1 LVL341

15 Cargar el reactor con 184.7 g de ACE; 219.1 g de MOD1071; 25.1 g de DMPA; 140.3 g de MOD450; 44.6 g de MOD706; 0.39 g de BHT y 0.26 g de BiND. Mezclar los productos a temperatura normal y con una agitación de 13.6 rad/s (130 rpm). Calentar la camisa del reactor a 70 °C y comenzar a inyectar aire a una razón de 2 litros/kg/hora. Añadir cinco dosis de 25.0 g de IPDI, cada dosis seguida de 1 hora de reacción a reflujo con la camisa del reactor mantenida a 70 °C. Después del último paso de maduración, mantener la reacción a reflujo hasta que el I(NCO)

20 alcance una meseta a ~0.30 meq/g. Enfriar la mezcla de reacción a 50 °C y detener la inyección de aire. Añadir 19.0 g de TEA al reactor y aumentar la agitación a 20.9 rad/s (200 rpm) durante 15 minutos. Cargar un recipiente de dispersión separado con 1029.0 g de H2O a temperatura normal y mezclar con un agitador a una velocidad de 41.9 rad/s (400 rpm). Transferir la solución de prepolímero en acetona a 50 °C al recipiente de dispersión durante un período de 15 minutos para hacer la dispersión del polímero. Disminuir la agitación a 15.7 rad/s (150 rpm) mientras se calienta la

25 camisa del reactor a 60 °C. Aumentar progresivamente el vacío a 10 kPa (100 mbar) con la ayuda de una bomba de vacío mientras se evita la formación excesiva de espuma. Continuar la extracción del disolvente durante aproximadamente 5 horas hasta que se mida la concentración de ACE por debajo del 0.1 %. Enfriar el reactor por debajo de los 30 °C. Añadir 1.6 g de SR4485 junto con un poco de H2O adicional para ajustar el contenido de sólidos a un objetivo de ~35 % de material sólido. Cuando esté completamente homogéneo, tamizar el reactor sobre un tamiz de 100 micrómetros. El contenido de isocianato I(NCO) en la mezcla de reacción del prepolímero se mide usando un

30 método de titulación por retroceso con dibutilamina y se expresa en meq/g. Los siguientes ejemplos se prepararon según el procedimiento adaptado del Ejemplo 1 y su composición en peso detallada se refiere a la tabla 2.

Ejemplo 2 LVL342B

Modificación del Ejemplo 1 mediante neutralización con NaOH al 30 %.

35 Ejemplo 3 LVL354

Modificación del Ejemplo 1 donde MOD706 se reemplaza por NX7202.

Ejemplo 4 LVL366

Modificación del Ejemplo 1 donde MOD706 se reemplaza por MOD767.

Ejemplo 5 LVL377

40 Modificación del Ejemplo 1 donde MOD706 se reemplaza por AE532.

Ejemplo 6 LVL360

Modificación del Ejemplo 1 donde el DMPA se reemplaza parcialmente por N120.

Ejemplo 7 LVL368

Modificación del Ejemplo 1 donde MOD1071 se reemplaza por NX7216.

Ejemplo 8 LVL369

Modificación del Ejemplo 1 donde el IPDI se reemplaza parcialmente por N7300 y BUTOH; extensión de cadena a partir de la reacción de isocianatos residuales con PDA añadido a la dispersión fresca.

Ejemplo R1 BAYHYDROL® ECO UV 2877

- 5 BAYHYDROL® ECO UV 2877 como referencia de mercado de origen biológico de Covestro con un 35 % de biocarbono.

Ejemplo R2 UCECOAT® 7788

- 10 UCECOAT® 7788 es la referencia de mercado de productos de base biológica de Allnex con un ~1 % de biocarbono. Este producto se toma como referente interno para un rendimiento básico en aplicaciones de recubrimiento transparente.

Ejemplo R3 UCECOAT® 7733

UCECOAT® 7733 es la referencia de mercado de productos de base biológica de Allnex con ~5 % de biocarbono. Este producto se toma como referente interno para un rendimiento de alta gama en aplicaciones de recubrimiento transparente o pigmentadas.

- 15 Ejemplo R4 UCECOAT® 7999

UCECOAT® 7999 es la referencia de mercado de origen biológico de Allnex con ~22 % de biocarbono. Esta resina está hecha a base de un compuesto de tipo Aiv que comprende más del 40 % de bisfenol A. Este producto apunta a un grado de rendimiento de alta gama con una cantidad significativa de biocarbono en su interior y un fuerte posicionamiento de sostenibilidad.

- 20 Ejemplo R5 LVL252

Modificación del Ejemplo 1 en donde se reemplaza MOD1070 por MOD1010 y se sustituye parcialmente IPDI por N7300 y BUTOH. Esta resina está hecha a base de compuestos que comprenden BPA.

Ejemplo R6 LVL272

Modificación del Ejemplo 1 donde MOD1070 se reemplaza por NX9201.

- 25 Ejemplo R7 LVL277

Modificación del Ejemplo 1 donde MOD1070 se reemplaza por NX9201 e IPDI se reemplaza parcialmente por N7300 y BUTOH.

Ejemplo R8 LVL298

- 30 Modificación del Ejemplo 1 donde MOD1070 se reemplaza por NX9201; MOD706 se reemplaza por NX7202; IPDI se reemplaza parcialmente por HDI; TEA se reemplaza por NaOH al 30 %.

Protocolos de ensayo para dispersiones líquidas

Contenido de sólidos

El contenido de sólidos de la composición polimérica acuosa se midió por gravimetría después de secar 1 g de la dispersión durante 2 h a 120 °C. Se expresa en porcentaje.

- 35 Viscosidad

La viscosidad de la composición polimérica acuosa se midió a 25 °C con un viscosímetro de cono y placa ref. Antón Paar MCR 92. Se expresa en mPa·s.

pH

El pH de la composición polimérica acuosa se midió según DIN EN ISO 10390.

- 40 Tamaño promedio de partícula

El tamaño promedio de partícula de la composición polimérica acuosa se midió mediante un equipo de dispersión de luz dinámica ref. Procesador analizador de partículas Malvern tipo 7027/4600SM. Se expresa en nanómetros.

Temperatura mínima de formación de película

- 5 La temperatura mínima de formación de película (MFFT) de la composición polimérica acuosa se midió aplicando un fino recubrimiento húmedo sobre una placa de metal calentada por gradiente automático, ref. Rhopoint MFFT 90, que cubre el intervalo de temperatura deseado. Se expresa en grados Celsius. Es deseable un valor bajo (<10 °C) para que no se requiera ningún agente coalescente (que aumente los COV) para hacer una buena película homogénea.

Protocolos de ensayo para recubrimientos secos

- 10 Las resinas acuosas descritas como ejemplos de la invención se formularon con un 1.5 % de Omnirad® 500 (fotoiniciador) y un 2 % de Additol® VXX 6360 prediluido al 50 % en agua (espesante) antes de su aplicación. En el caso de BAYHYDROL® ECO UV 2877, se requirió una cantidad adicional del 10 % de butil cellosolve o 1,2-propanodiol (codisolvente) y un 0.5 % de BYK® 028 (agente humectante) para obtener un recubrimiento con una formación y calidad de película adecuadas.

Grado de insaturación

La cantidad de insaturaciones se calcula a partir de la lista de materiales y se refiere a la cantidad de ácido acrílico o metacrilato de glicidilo presente en el polímero. Se expresa en meq/g de la composición del polímero.

- 15 En el caso del Ejemplo R1, esta información no está disponible y se usó una titulación. El protocolo de titulación implicó típicamente la reacción del doble enlace activado con morfolina usando una adición de aza-Michael y seguida por la reacción del exceso de morfolina con anhídrido acético (con formación del derivado de amida y ácido acético) y la titulación dual del ácido acético con hidróxido de sodio y la amina terciaria con ácido clorhídrico.

Adhesividad antes del curado

- 20 El producto se aplica como capa húmeda 50 u. sobre una lámina Leneta® y se seca durante 5 min a 50 °C. Después de enfriar y estabilizar a 23 °C, se mide la adhesividad residual del recubrimiento presionando con el dedo el recubrimiento y evaluando la facilidad para separar el dedo sin adherencia; se expresa en una escala de 1 a 5 (5 = sin adhesividad).

Brillo 60°

- 25 El brillo del recubrimiento se evalúa después de la aplicación con una barra Meyer de una capa húmeda de 50 u. sobre una lámina blanca de Leneta, seguido de un secado durante 5 min a 50 °C y un curado UV con una lámpara de 80 W/cm Hg y una velocidad de cinta transportadora de 5 m/min. Se mide con un medidor de brillo BYK Gardner Micro TRI-gloss según la norma DIN-67530 con una incidencia de luz de 60°. Es deseable un valor de brillo alto para proporcionar una buena estética a los sustratos recubiertos.

- 30 Amarilleamiento

El amarilleamiento del recubrimiento se evalúa después de la aplicación con una barra Meyer de una capa húmeda de 50 u. sobre una lámina blanca de Leneta, seguido de un secado durante 5 min a 50 °C y un curado UV con una lámpara de 80 W/cm Hg con una velocidad de cinta transportadora de 5 m/min. El amarilleamiento (valor b) se mide usando un colorímetro antes del curado y una hora después del curado. Se informa la diferencia de coloración (delta b).

- 35 Un valor de amarilleamiento bajo protege la buena estética de los sustratos recubiertos.

Resistencia a las manchas

- 40 La resistencia a las manchas del recubrimiento se evalúa después de la aplicación con una barra Meyer de una capa húmeda de 50 u. sobre una lámina blanca de Leneta, seguido de un secado durante 5 min a 50 °C y un curado UV con una lámpara de 80 W/cm Hg con una velocidad de cinta transportadora de 5 m/min. Las manchas se aplican usando un marcador de alcohol negro ref. N70, así como piezas de filtro de microfibra de vidrio saturadas con una sustancia de ensayo colocadas en contacto con el recubrimiento durante 16 horas. Las sustancias de ensayo usadas son mostaza, café, eosina, isobetadina, amoníaco al 10 % y etanol al 50 %. Las manchas se lavan con un par de frotamientos usando un pañuelo empapado en agua o isopropanol. Las manchas restantes se evalúan visualmente usando una escala de 1 a 5, 5 = sin mancha residual. Se espera que una alta resistencia a las manchas proporcione la mejor protección del recubrimiento contra cualquier derrame de productos domésticos.

- 45 Resistencia a los disolventes

La resistencia del recubrimiento a los disolventes se evalúa después de la aplicación con una barra Meyer de una capa húmeda de 50 u. sobre una lámina blanca de Leneta, seguido de un secado durante 5 min a 50 °C y un curado por UV con una lámpara de 80 W/cm Hg con una velocidad de cinta transportadora de 5 m/min. Se evalúa frotando dos veces con acetona usando un trapo de algodón saturado con el disolvente hasta que se retira el recubrimiento. Un frotado doble equivale a un movimiento hacia adelante y hacia atrás. El valor informado es el número de frotados dobles necesarios para atravesar la composición del recubrimiento curado. Se espera que una alta resistencia a los disolventes proporcione la mejor protección del recubrimiento contra cualquier derrame de productos domésticos.

- 50

Dureza de Persoz

- Con el método se mide la dureza superficial de un recubrimiento húmedo de 120 u. aplicado sobre una placa de vidrio. El recubrimiento se seca durante 20 minutos a 40 °C y finalmente se cura bajo una lámpara UV-Hg de 80 W/cm a 5 m/min. Las muestras recubiertas se estabilizan durante 24 horas en una habitación acondicionada (20 °C y un 50 % de humedad) y se determina la dureza del péndulo de Persoz en 3 lugares diferentes de la superficie. El valor promedio se calcula y se expresa en segundos. Se espera que una dureza de Persoz alta proporcione la mejor protección del recubrimiento contra cualquier deterioro en el almacén o en el hogar.

Resistencia al rayado

- La resistencia del recubrimiento al rayado se evalúa después de la aplicación con una barra Meyer de una capa húmeda de 120 u. sobre un tablero de melamina blanca lijada y seguida de evaporación de agua durante 20 minutos a 40 °C, seguida de curado por rayos UV usando una lámpara de 80 W/cm Hg a una velocidad de cinta transportadora de 5 m/min. El ensayo se realiza después de 24 horas en una habitación acondicionada (20 °C con una humedad del 50 %) presionando firmemente el clavo con un movimiento lineal sobre el recubrimiento y evaluando la marca visual o el daño resultante de una pérdida de adhesión usando una escala de 1 a 5, 5 = sin marca o daño visible. Se espera que una alta resistencia al rayado proporcione la mejor protección del recubrimiento contra cualquier deterioro en el almacén o en el hogar.

Dureza del lápiz

- La dureza del lápiz del recubrimiento se evalúa después de la aplicación con una barra Meyer de una capa húmeda de 120 u. sobre un tablero de melamina blanca lijada y seguida de evaporación de agua durante 20 minutos a 40 °C seguida de curado UV usando una lámpara de 80 W/cm Hg a una velocidad de cinta transportadora de 5 m/min. El ensayo se realiza después de 24 horas en una habitación acondicionada (20 °C con una humedad del 50 %) rayando el recubrimiento curado con lápices afilados de dureza creciente usando un sujetador metálico específico que fija el ángulo correcto y la presión uniforme aplicada. El resultado del ensayo se informa como la dureza del lápiz por encima de la cual el recubrimiento está siendo claramente dañado. La escala de dureza del lápiz va de suave a dura como 9B - 8B - 7B - 6B - 5B - 4B - 3B - 2B - 1B - HB - F - 1H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H - 7H - 8H - 9H. Se espera que una alta dureza del recubrimiento proporcione la mejor protección del recubrimiento contra cualquier deterioro en el almacén o en el hogar.

Contenido de carbono biogénico y reducción de la huella de carbono del material

- El contenido de carbono biogénico (%) se determinó usando la norma ASTM D6866. La muestra se secó y se transformó catalíticamente a temperatura elevada en grafito, lo que proporcionó el contenido total de carbono de la muestra (%). La relación de isótopos C14/C12 del grafito se midió usando espectroscopía de masas acelerada y luego se incorporó al contenido de carbono biogénico (%) usando un estándar de ácido oxálico moderno como referencia.

- El contenido de carbono biogénico se incorpora luego en una reducción de la huella de carbono del material (g CO₂/kg) correspondiente al ahorro equivalente de CO₂ liberado a la atmósfera y suponiendo la propuesta de neutralidad a partir de la absorción equivalente de CO₂ atmosférico durante la fotosíntesis de la planta. La reducción de la huella de carbono del material se usa como un rendimiento de sostenibilidad cuantificado del biopolímero; un valor alto indica un mayor impacto en la sostenibilidad.

Resultados

- En la Tabla 1 se muestra para cada uno de los ejemplos si los compuestos usados para hacer el poliuretano acuoso curable mediante energía de base biológica comprenden contenido de biocarbono.

Tabla 1: Arquitecturas de polímeros

	Ai	Aii	Aiii	Aiv	Av	Avi	B
R2	O	O	BIO	O	O	/	BIO
R3	O	O	BIO	O	/	/	BIO
R4	O	O	BIO	O	/	/	BIO
R5	BIO	O	BIO	O	/	/	BIO
R6	O	O	BIO	/	BIO	/	BIO
R7	BIO	O	BIO	/	BIO	/	BIO
R8	O	O	BIO	O	BIO	/	BIO
1	O	O	BIO	BIO	/	/	BIO
2	O	O	BIO	BIO	/	/	BIO
3	O	O	BIO	BIO	/	/	BIO
4	O	O	BIO	BIO	/	/	BIO
5	O	O	BIO	BIO	/	/	BIO
6	O	O	BIO	BIO	/	/	BIO
7	O	O	BIO	BIO	/	/	BIO
8	BIO	O	BIO	BIO	/	BIO	BIO

/ = no presente

O = presente, pero no de materias primas de origen biológico según la reivindicación 1

5 BIO = presente a partir de materias primas de origen biológico según la reivindicación 1

En las Tablas 2a y b se describe para cada ejemplo y ejemplo de referencia (excepto para aquellos que están disponibles comercialmente) la cantidad de cada compuesto usada.

Tabla 2a-b: Composiciones detalladas

EJEMPLO:	Compuesto correspondiente	R5	R6	R7	R8
		LVL252	LVL272	LVL277	LVL298
ACE	Disolvente	328.0	190.6	182.4	195.6
MOD1010	Aiv	76.2	-	-	197.9
NX9201	Av	-	218.4	149.8	158.5
DMPA	Aii	23.50	25.12	24.5	31.6
MOD450	Aiii	156.9	170.2	134.6	-
MOD706	Aiii	38.1	41.7	32.6	-
NX7202	Aiii	-	-	-	54.4
IPDI	Ai	77.7	116.6	66.4	97.0
HDI	Ai	-	-	-	47.7
N7300	Ai	136.5	-	117.2	-
BUTOH	Av	25.9	-	22.2	-

ES 3 015 212 T3

BHT	Inhibidor	0.45	0.40	0.77	0.37
BiND	Catalizador	0.35	0.32	0.30	1.05
TEA	Agente neutralizante	17.69	18.95	18.52	-
NaOH al 30 %	Agente neutralizante	-	-	-	30.5
PDA	Avi	4.62	3.38	3.52	-
SR4485	Biocida	1.60	1.70	1.63	3.00
H2O		996	1080	1031	1159

EJEMPLO:	Compuesto correspondiente	1	2	3	4	5	6	7	8
		<i>IRR</i> <i>1070</i>	<i>LVL34</i> <i>2</i>	<i>LVL3</i> <i>54</i>	<i>LVL36</i> <i>6</i>	<i>LVL37</i> <i>7</i>	<i>LVL36</i> <i>0</i>	<i>LVL36</i> <i>8</i>	<i>LVL36</i> <i>9</i>
ACE	Disolvente	184.7	119.7	176	165.2	172.5	154.0	141.0	150.7
IRR1071	Aiv	219.1	142.0	204.5	189.0	204.5	171.8	-	121.7
NX7216	Aiv	-	-	-	-	-	-	114.1	-
DMPA	Aii	25.10	16.30	23.47	21.80	23.47	21.58	19.72	20.12
N120	Aii	-	-	-	-	-	14.80	-	-
MOD450	Aiii	140.3	90.9	130.9	121.6	130.9	121.6	130.9	93.5
MOD706	Aiii	44.6	28.9	-	-	-	38.7	41.7	38.3
NX7202	Aiii	-	-	52.5	-	-	-	-	-
MOD767	Aiii	-	-	-	54.1	-	-	-	-
AE532	Aiii	-	-	-	-	41.9	-	-	-
IPDI	Ai	124.9	80.9	116.6	108.2	116.6	108.2	116.5	62.4
N7300	Ai	-	-	-	-	-	-	-	97.5
BUTOH	Av	-	-	-	-	-	-	-	18.5
BHT	Inhibidor	0.39	0.25	0.37	0.33	0.34	0.31	0.28	0.30
BiND	Catalizador	0.26	0.09	0.13	0.13	0.14	0.12	0.11	0.12
TEA	Agente neutralizante	19.00	-	17.71	16.44	17.71	16.28	14.87	15.18
NaOH al 30 %	Agente neutralizante	-	16.20	-	-	-	-	-	-
PDA	Avi	-	-	-	-	-	-	-	5.20
SR4485	Biocida	1.60	1.04	1.53	1.43	1.50	1.34	1.83	1.96
H2O		1029	667	980	920	961	858	785	840

ES 3 015 212 T3

En las Tablas 3 a y b se muestran las características del producto de cada ejemplo. Es evidente que el poliuretano de base biológica R1 tiene una MFFT alta, lo que impone el uso de agentes coalescentes para obtener una calidad de recubrimiento aceptable durante la aplicación.

Tabla 3a-b: Características del producto

EJEMPLO:	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Contenido de sólidos (%)	39.6	40.0	38.5	33.9	34.3	34.4	34.3	34.7
Viscosidad (mPa.s)	81	250	50	63	151	338	1150	168
pH	7.6	7.4	7.5	8.0	7.4	7.5	7.6	7.4
Tamaño promedio de partícula (nm)	156	75	90	78	83	58	47	66
MFFT (°C)	42	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0
Insaturaciones (meq/g polímero)	0,24	1,40	3,10	3,59	2,80	2,24	1,84	2,88

5

EJEMPLO:	1	2	3	4	5	6	7	8
Contenido de sólidos (%)	35.0	35.9	35.2	34.9	34.8	35.4	34.5	34.8
Viscosidad (mPa.s)	23	153	24	17	18	66	38	47
pH	7.3	7.2	7.4	6.7	7.2	7.1	7.6	7.5
Tamaño promedio de partícula (nm)	84	157	99	74	90	68	68	71
MFFT (°C)	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0
Insaturaciones (meq/g polímero)	3,02	3,02	2,86	2,80	2,92	2,94	3,26	2,38

En las tablas 4a y b se muestran las características del recubrimiento y los rendimientos de los ejemplos y los ejemplos de referencia. De la tabla se desprende claramente que el recubrimiento hecho con poliuretano de base biológica acuoso según la invención proporciona rendimientos de recubrimiento buenos o excelentes. Especialmente los resultados en cuanto a resistencia al rayado y del frotado doble con acetona son sorprendentemente buenos.

10

Tabla 4a-b: Características y rendimiento del recubrimiento

EJEMPLO:	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
REFERENCIA	BA2877	UC7788	UC7733	UC7999	LVL252	LVL272	LVL277	LVL298
Contenido de carbono biogénico (%)	35	1	2	22	34	44	49	41
Reducción de la huella de carbono (g CO ₂ /kg)	/	25	50	545	850	1100	1225	1025
Adherencia antes de curado (1-5)	5.0	3.0	4.0	5.0	2.5	2.0	1.5	2.5
Brillo 60°	92	93	93	93	93	90	94	94
Amarilleamiento	0.2	0.5	0.5	0.5	0.8	2.0	0.4	0.9

ES 3 015 212 T3

(delta b)								
Resistencia a las manchas (1-5)	3.0	3.1	4.8	4.5	3.9	3.1	3.0	3.4
Doble frotamiento con acetona	~90	>100	>100	>100	>100	~60	~30	~100
Dureza de Persoz (s)	211	247	325	330	280	122	103	92
Resistencia al rayado (1-5)	3	5	5	5	2	3	1	1
Dureza del lápiz	HB	HB/F	4H	2H	4H	HB	2B	2B

EJEMPLO:	1	2	3	4	5	6	7	8
REFERENCIA	IRR1070	LVL342	LVL354	LVL366	LVL377	LVL360	LVL368	LVL369
Contenido de carbono biogénico (%)	46	46	48	47	46	44	33	48
Reducción de la huella de carbono (g CO2/kg)	1150	1150	1200	1175	1150	1100	825	1200
Adherencia antes de curado (1-5)	4.0	4.0	2.5	4.0	4.5	3.9	2.0	4.0
Brillo 60°	91	88	92	90	91	91	97	92
Amarilleamiento (delta b)	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6	0.4	0.9	0.5
Resistencia a las manchas (1-5)	3.9	3.9	4.0	3.8	3.8	3.7	4.5	3.4
Doble frotamiento con acetona	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	100
Dureza de Persoz (s)	218	145	112	220	255	147	273	187
Resistencia al rayado (1-5)	5	5	5	5	5	5	5	5
Dureza del lápiz	1H	4H	2H	1H	2H	2H	6H	1H

REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica que comprende:

al menos un prepolímero (A) de poliuretano etilénicamente insaturado obtenido a partir de la reacción de:

- al menos un compuesto (Ai) de poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático,
- al menos un compuesto (Aii) hidrófilo que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato y que es capaz de hacer que el prepolímero de poliuretano sea dispersable en un medio acuoso ya sea directamente o después de la reacción con un agente neutralizante orgánico o inorgánico para proporcionar una sal de este,
- al menos un compuesto (Aiii) etilénicamente insaturado, que contiene esencialmente un grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato,
- al menos un compuesto (Aiv) etilénicamente insaturado, que contiene al menos dos grupos reactivos capaces de reaccionar con un isocianato,

opcionalmente, al menos un compuesto (B) etilénicamente insaturado diferente de (Aiii) y (Aiv) que no tiene ningún grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato,

en donde los compuestos (Aiii), (Aiv) y (B) etilénicamente insaturados tienen cada uno un contenido de biocarbono de más del 20 % en peso del contenido total de carbono del compuesto, y se obtienen haciendo reaccionar un compuesto etilénicamente insaturado con un compuesto derivado de fuentes de base biológica, por lo que el contenido de biocarbono se determina usando la norma ASTM D6866;

en donde los compuestos (Aiv) etilénicamente insaturados se preparan con entre el 0 % y el 40 % en peso de bisfenol A; preferiblemente sin bisfenol A; y

en donde dicha composición comprende una cantidad total de grupos etilénicamente insaturados polimerizables de al menos 0.5 meq/g expresados por peso total de la composición de poliuretano, preferiblemente al menos 1 meq/g, más preferiblemente al menos 2 meq/g, incluso más preferiblemente al menos 3 meq/g y lo más preferiblemente al menos 4 meq/g.

2. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según la reivindicación 1, en donde al menos un prepolímero (A) de poliuretano etilénicamente insaturado se obtiene a partir de la reacción con:

un monoalcohol o poliol (Av), distinto de (Ai), (Aii), (Aiii) o (Aiv), que tiene un contenido de biocarbono superior al 20 % en peso y que contiene al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con un isocianato; y/o

al menos una monoamina o poliamina (Avi), que tiene opcionalmente un contenido de biocarbono de más del 20 % en peso y es capaz de reaccionar con un isocianato.

3. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición de poliuretano tiene una MFFT de entre 0 °C y 20 °C, más preferiblemente entre 0 °C y 10 °C, lo más preferiblemente entre 0 °C y 5 °C.

4. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de poliuretano tiene un contenido de biocarbono de más del 20 %, preferiblemente superior al 40 %, más preferiblemente superior al 50 %, incluso más preferiblemente superior al 60 %, lo más preferiblemente superior al 70 %, lo más preferiblemente superior al 80 % en peso del contenido total de carbono de la composición de poliuretano.

5. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto (Aiii), (Aiv) y/o (B) etilénicamente insaturado se puede obtener haciendo reaccionar un compuesto de base biológica reactivo con un compuesto que comprende al menos una función etilénicamente insaturada, que se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilato de glicidilo.

6. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según la reivindicación 5, en donde el compuesto de base biológica reactivo se selecciona del grupo que consiste en aceites orgánicos o derivados de aceites orgánicos, compuestos de ácido carboxílico, ácidos grasos y derivados, dímeros de ácidos grasos y derivados, y polioles de base biológica y derivados de estos.

7. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según la reivindicación 6, en donde el poliol de base biológica es un poliol alifático, cicloalifático o aromático seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en alcoholes grasos, dímeros de alcoholes grasos, carbohidratos, alcoholes de azúcar y/o en donde los derivados de poliol de base biológica son derivados de glicolida, lactida, lactona y poli(óxido de alquileño).

8. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según la reivindicación 6 o 7, en donde el derivado de aceite orgánico es un aceite epoxidado seleccionado del grupo que consiste en aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de ricino epoxidado, aceite de coco epoxidado, aceite de maíz epoxidado, aceite de semilla de algodón epoxidado, aceite de oliva epoxidado, aceite de palma epoxidado, aceite de cacahuete epoxidado, aceite de girasol epoxidado, aceite de cártamo epoxidado, aceite de resina epoxidado, aceite de cáscara de anacardo epoxidado y/o el ácido graso epoxidado derivado de estos.
9. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad de grupos reactivos capaces de reaccionar con un isocianato presente en el compuesto (Aiv) etilénicamente insaturado se puede controlar
10. haciendo reaccionar una porción de los grupos reactivos de isocianato con un compuesto de bloqueo capaz de reaccionar con un grupo reactivo de isocianato; con lo que el compuesto de bloqueo genera preferiblemente una funcionalidad diferente de la funcionalidad del grupo reactivo de isocianato, preferiblemente una funcionalidad carboxílica; y con lo que el compuesto de bloqueo es preferiblemente un anhídrido cíclico, lo más preferiblemente un anhídrido succínico o maleico.
10. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los compuestos (Aiii), (Aiv) y o (B) etilénicamente insaturados se pueden obtener
- haciendo reaccionar un aceite epoxidado natural con un compuesto de ácido carboxílico etilénicamente insaturado para obtener un poliol etilénicamente insaturado;
- haciendo reaccionar el poliol etilénicamente insaturado con un anhídrido cíclico para obtener un poliol etilénicamente insaturado con al menos un grupo funcional de ácido carboxílico.
11. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto (Aiii), (Aiv) y/o (B) etilénicamente insaturado se puede obtener haciendo reaccionar un ácido graso o un dímero de ácido graso de base biológica con un poliol y un ácido (met)acrílico.
12. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto (Aiii) etilénicamente insaturado tiene un índice de hidroxilo de entre 20 mg de KOH/g y 500 mg de KOH/g, tal como entre 40 mg de KOH/g y 200 mg de KOH/g.
13. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto (Aiv) etilénicamente insaturado tiene un índice de hidroxilo de entre 20 mg de KOH/g y 800 mg KOH g, tal como entre 40 mg de KOH/g y 200 mg KOH/g.
14. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el poliisocianato (Ai) tiene un contenido de biocarbono de más del 20 % en peso, y/o en donde el poliisocianato (Ai) se basa en el diisocianato de pentano o se deriva del diisocianato de pentano.
15. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el poliisocianato (Ai) se añade en una cantidad que proporcione una relación estequiométrica de grupos funcionales de isocianato en vista de los grupos que pueden reaccionar con un isocianato como el presente en el compuesto (Aii), (Aiii), (Aiv) y, si está presente (Av) y/o (Avi), de aproximadamente 0.8:1 a 1.2:1, de manera preferible de aproximadamente 0.9:1 a 1.1:1, lo más preferiblemente 1:1.
16. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto (Aii) hidrófilo tiene un contenido de biocarbono de más del 20 % en peso y/o es un compuesto de ácido hidroxicarboxílico representado por la fórmula general $(HO)_xR(COOH)_y$, en donde R representa un resto de hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático lineal o ramificado que tiene de 1 a 36 átomos de carbono, y x e y son independientemente números enteros de 1 a 3.
17. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según la reivindicación 16, en donde el compuesto (Aii) hidrófilo se selecciona del grupo que consiste en ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutanoico, ácido dimetilolhexanoico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico.
18. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto (Aii) hidrófilo es un componente no iónico seleccionado del grupo que consiste en un polímero de poli(óxido de etileno) mono- o polihidroxilado o un polímero de poli(óxido de etileno)-co-poli(óxido de propileno) mono- o polihidroxilado.
19. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto (Av) es un poliol de base biológica seleccionado del grupo que consiste en un diol o poliol alifático, cicloalifático o aromático, un azúcar, un alcohol de azúcar, un alcohol graso o un dímero de alcohol graso, un policarbonato poliol, un poliéster poliol, un poliéter poliol, un poliácrito poliol o mezclas

de estos.

20. La composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de mono- o poliamina (Avi) es una monoamina, diamina o poliamina alifática, cicloalifática o aromática.

5 21. Un procedimiento para hacer una composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende los pasos siguientes:

(a) formar un poliuretano insaturado a partir de los compuestos (Ai), (Aii), (Aiii), (Aiv) y opcionalmente (Av) y/o (Avi), opcionalmente en presencia de (B), opcionalmente en presencia de un disolvente;

(b) opcionalmente, neutralizar la composición formada en el paso (a);

10 (c) dispersar la composición formada en el paso (a) o (b) en agua para formar un poliuretano insaturado disperso;

(d) opcionalmente, extender la cadena del poliuretano insaturado disperso que contiene grupos isocianato residuales mediante la reacción con el compuesto (Avi); y

(e) opcionalmente, extraer el disolvente del procedimiento al vacío.

15 22. Un recubrimiento, una tinta o un barniz de sobreimpresión preparado a partir de una composición según la reivindicación 1-20 que comprende además opcionalmente aditivos tales como fotoiniciadores, reticulantes térmicos, agentes humectantes, modificadores de reología, antiespumantes, ceras, codisolventes, colorantes, pigmentos o cargas inorgánicas, así como cualquier otra dispersión o emulsión polimérica diferente de la invención.

23. Un método para recubrir una superficie con la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, que comprende los pasos siguientes:

20 aplicar dicha composición a la superficie,

secar térmicamente la composición aplicada,

curar mediante energía la composición seca usando luz ultravioleta de baja energía (LED) o luz ultravioleta de alta energía, incluida la luz excímera, en presencia de un fotoiniciador y/o exposición a un haz de electrones de alta energía.

25 24. Uso de la composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 para impresión digital.

25. Uso de la composición acuosa de poliuretano curable mediante energía de base biológica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 para tecnología de impresión 3D.