



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 351 781**

51 Int. Cl.:

C08G 63/48 (2006.01)

C09D 167/08 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

C08G 63/695 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08760310 .6**

96 Fecha de presentación : **30.05.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2155801**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.02.2010**

54 Título: **Resinas alquílicas modificadas con polisiloxano y uretano, diluibles en agua.**

30 Prioridad: **04.06.2007 EP 07010950**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.02.2011

73 Titular/es:
CYTEC SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA GmbH
Bundesstrasse 175
8402 Werndorf, AT

72 Inventor/es: **Scherz, Johannes;**
Urbano, Edmund;
Reidlinger, Gerhard y
Zrin, Ewald

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Resinas alquídicas modificadas con polisiloxano y uretano, diluibles en agua.

La presente invención se refiere a resinas alquídicas modificadas con polisiloxano y uretano diluibles en agua.

Las resinas alquídicas pueden hacerse diluibles en agua por injerto con ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, especialmente ácidos carboxílicos alfa-insaturados como ácido metacrílico o por co-condensación con ácidos policarboxílicos tales como ácido tetrahidroftálico o ácidos hidroxicarboxílicos que tienen grupos ácidos que no reaccionan, o reaccionan sólo en pequeña proporción, en condiciones de policondensación por esterificación, pero imparten carácter hidrófilo después de ser neutralizadas con compuestos alcalinos para proporcionar un número suficiente de grupos aniónicos en las moléculas de resina.

Resinas alquídicas diluibles en agua en las cuales los ácidos grasos llevan injertos derivados de monómeros acrílicos se han dado a conocer, entre otros documentos, por EP-A 0 286 562, EP-A 0 295 403, y EP-A 0 758 365. El valor máximo de la fracción en peso de sólidos alcanzado con la tecnología descrita en dichos documentos era aproximadamente 45%. Existe también una conexión entre la fracción máxima en peso de sólidos y el grado de modificación hidrófila. Un grado menor de modificación hidrófila permite una mayor fracción en peso de sólidos y mejora la resistencia al agua y la humedad de la película de pintura, pero por otra parte deteriora la dispersabilidad de las resinas alquídicas en agua y reduce la estabilidad de la dispersión.

Cuando se injertan ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados en una resina alquídica preformada, los restos derivados de ácidos grasos insaturados ("ácidos grasos secantes") son atacados preferentemente, lo que deteriora el comportamiento de secado de dicha resina injertada. La co-condensación durante la formación del poliéster con compuestos que tienen una funcionalidad que excede de 2 es básicamente factible, pero esto puede conducir a formación de polímeros ramificados que tienen viscosidad alta y por consiguiente precisan ser diluidos utilizando más disolvente a fin de producir soluciones de resina que sean todavía fácilmente procesables. Resinas alquídicas diluibles en agua que están adaptadas en carácter hidrófilo y comportamiento secante de acuerdo con la aplicación contemplada se han dado a conocer por EP 1 705 197 A1. Estas resinas requieren todavía optimización en términos de resistencia al agua y resistencia química de la superficie recubierta con las composiciones de recubrimiento que comprenden tales resinas.

En estas resinas, el balance entre el carácter hidrófilo de la resina que se necesita para formar una dispersión acuosa, y el grado de modificación hidrófila que puede tolerarse en la película de recubrimiento para mantener la resistencia a la humedad en un nivel aceptable está determinado por las cantidades de ácidos grasos y ácidos grasos injertados, y el grado de injerto con ácido acrílico u otros ácidos insaturados. Por consiguiente no es posible mejorar la resistencia al agua de una película de recubrimiento, dado que la reducción del carácter hidrófilo deteriora la dispersabilidad de la resina en agua, y la fracción máxima en peso alcanzable de sólidos en la dispersión acuosa se reduce también.

Por consiguiente, es un objeto de la invención proporcionar un aglomerante de recubrimiento basado en resinas alquídicas que conduzca a una resistencia mejorada al agua de la película de recubrimiento sin sacrificar la dispersabilidad, y por consiguiente la fracción máxima en peso de sólidos de la impresión.

Durante los experimentos que han conducido a la presente invención, se ha encontrado que ciertos polímeros de alquil-fenil-siloxano u oligómeros que llevan grupos silanol o alcoxisililo pueden añadirse a la reacción de esterificación que conduce a los compuestos alquídicos, y que la inclusión de restos derivados de tales polímeros u oligómeros de siloxano conduce a resinas alquídicas modificadas que exhiben un balance desplazado entre carácter hidrófilo de la resina dispersada, y sensibilidad frente al agua o la humedad de la película de recubrimiento secada.

Los ácidos grasos injertados B que llevan grupos ácidos en las ramas de injerto pueden esterilizarse selectivamente con alcoholes polivalentes A o mezclas de los mismos de tal manera que el grupo ácido carboxílico de los ácidos B2 injertados en los ácidos grasos se mantenga sin esterificar. Estos ácidos grasos injertados B se producen por injerto de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2 que llevan preferentemente sustituyentes en el átomo de carbono en la posición alfa respecto al grupo carboxilo, tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico (ácido 2-metileno-butanoico o ácido 2-etil-acrílico), ácido 2-vinilpropiónico y ácido tíglico (ácido trans-2,3-dimetil-acrílico) en los ácidos grasos B1.

Por adición de uno o más ácidos grasos posteriores C (semi-secantes o secantes) a los ácidos grasos injertados B, polímeros u oligómeros de siloxano alcoxisilil-funcionales D, y selección apropiada del alcohol polivalente A o en el caso de una mezcla de alcoholes, de la composición de la mixtura de alcoholes A, el comportamiento de secado del compuesto intermedio hidroxifuncional ABCD obtenido por poliesterificación de A, D, B y C es controlado por la composición del ácido graso (mixtura) C, y la ramificación es controlada por la funcionalidad de los alcoholes A. La esterificación en el proceso para producir el compuesto intermedio ABCD se conduce de tal manera que se separa el agua formada por la reacción en una proporción que corresponde al número de grupos ácidos que se esterificarán, con exclusión, por supuesto, de aquellos grupos ácidos que están unidos a los ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2 que forman las ramificaciones del injerto. Esto permite esterificar selectivamente sólo los grupos ácidos de los ácidos grasos B1 y C, pero no los de B2.

Los compuestos intermedios hidroxifuncionales, modificados con siloxano ABCD pueden hacerse reaccionar con un isocianato polifuncional E, sin adición de un disolvente, donde sólo los grupos hidroxilo se añaden a los grupos isocianato con formación de un enlace uretano, sin que ocurra descarboxilación por la reacción de los isocianatos con los grupos ácido carboxílico residuales en ABCD.

La invención se refiere por tanto a resinas alquídicas ABCDE modificadas con uretano y siloxano diluibles en agua, que comprenden restos derivados de alcoholes polivalentes A, ácidos grasos modificados B producidos por injerto de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2 sobre ácidos grasos B1, ácidos grasos no injertados C, oligómeros o polímeros de siloxano con funcionalidad silanol o alcoxisililo D, e isocianatos polifuncionales E.

En otra realización de la invención, es también posible hacer reaccionar el compuesto intermedio ABCD con un ácido dicarboxílico o tricarboxílico F o un anhídrido del mismo tal como anhídrido ftálico o anhídrido trimelítico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido maleico, ácido adípico, ácido malónico, ácido oxálico, y ácido succínico, o su anhídrido, a fin de aumentar su masa molar antes de la reacción con el isocianato polifuncional E, dando lugar a un producto ABCDEF.

La invención se refiere adicionalmente a un proceso para la síntesis de resinas alquídicas ABCDE y ABCDEF modificadas con polisiloxano y uretano diluibles en agua, que comprenden restos derivados de alcoholes polivalentes A, ácidos grasos modificados B producidos por injerto de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2 sobre ácidos grasos B1, ácidos grasos no injertados C, oligómeros o polímeros de siloxano hidroxifuncionales D, opcionalmente, ácidos di- o tricarboxílicos F o anhídridos de los mismos, e isocianatos polifuncionales E. Por razones de simplicidad, los productos ABCDEF están abarcados en adelante por la mención de los productos ABCDE.

De acuerdo con este proceso, en un primer paso, los ácidos grasos B1 se injertan con ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2 que llevan preferiblemente, en la posición alfa con relación al grupo carboxilo, un sustituyente seleccionado del grupo constituido por radicales alquilo lineales, ramificados, y cíclicos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, y radicales arilo que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos opcionalmente con uno de los radicales alquilo arriba mencionados. En el paso de injerto, además de los ácidos B2, pueden injertarse también otros monómeros olefinicamente insaturados B3 susceptibles de copolimerización radical en los ácidos grasos B1, seleccionados del grupo constituido por ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B31 tales como ácido acrílico, monoésteres B32 de alcoholes alifáticos y ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados tales como maleato de monometilo, ésteres B33 de alcoholes alifáticos y los ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B34 tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de isobutilo, y (met)acrilato de 2-etilhexilo, así como diésteres de ácido dicarboxílicos olefinicamente insaturados tales como maleato de dimetilo, ésteres hidroxifuncionales B35 de alcoholes di- y polivalentes y los ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados mencionados como B31, tales como (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo, y compuestos vinil-aromáticos B36 tales como estireno, p-metilestireno y vinil-tolueno, y otros compuestos vinílicos B37 tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, y (met)acrilonitrilo.

En el segundo paso, los ácidos grasos injertados B se esterifican con alcoholes di- o polivalentes A, oligómeros o polímeros de siloxano hidroxifuncionales D y ácidos grasos no injertados C que tienen un contenido mínimo de enlaces dobles olefinicos de 1,97 mol/kg, correspondiente a un número de yodo de 50 cg/g, con eliminación del agua formada en la reacción. Las cantidades de sustancias y las funcionalidades de las sustancias reaccionantes utilizadas se seleccionan de tal modo que los productos de condensación tengan una funcionalidad media de hidroxilo de al menos 1,1, preferiblemente de 1,5 a 3,0, y de modo especialmente preferido, al menos 1,9.

Opcionalmente, el compuesto intermedio ABCD se hace reaccionar luego con un ácido di- o tricarboxílico o su anhídrido, F, con formación de $(ABCD)_nF$ que de nuevo es hidroxi-funcional, y donde n es 2 ó 3.

En otra realización de la invención, es también posible realizar una transesterificación de aceites vegetales, tales como aceite de soja, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de linaza, aceite de colza, y aceite de algodón, que son ésteres de los ácidos grasos C, con los alcoholes polivalentes A y esterificar los monoésteres resultantes de los alcoholes polivalentes A, junto con los oligómeros o polímeros de siloxano, D, con los ácidos grasos injertados B y ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos adicionales F o anhídridos de los mismos a fin de aumentar su masa molar, proceso que proporciona un compuesto intermedio $(ABCD)_nF$.

En el tercer paso, estos productos de condensación hidroxifuncionales ABCD o $(ABCD)_nF$ se hacen reaccionar con isocianatos polifuncionales E con poliadición para formar uretanos. A continuación, los grupos carboxilo restantes de las sustancias reaccionantes ABCDE (abreviatura que comprende también, como se ha indicado anteriormente en esta memoria, las sustancias reaccionantes $(ABCD)_nFE$, se neutralizan al menos parcialmente y las sustancias reaccionantes neutralizados se convierten en la fase acuosa.

Los alcoholes di- o polivalentes A son alcoholes alifáticos lineales o ramificados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo, tales como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil-glicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, y otros eter-alcoholes derivados de éstos. Alcoholes polivalentes preferidos son glicerol, trimetilol-etano, trimetilol-propano, diglicerol, ditrimetilol-etano y ditrimetilol-propano, eritritol, pentaeritritol, dipentaeritritol y alcoholes-azúcar tales como sorbitol, manitol, y arabitol.

ES 2 351 781 T3

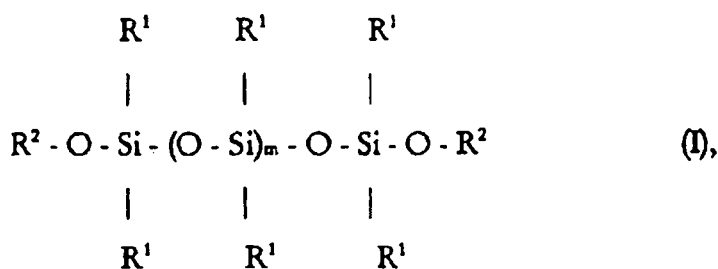
Los ácidos grasos injertados B se derivan de ácidos grasos B1 injertados con ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2, y opcionalmente, otros monómeros olefinicamente insaturados B3 como se ha mencionado arriba.

Los ácidos grasos B1 de acuerdo con la invención son ácidos monocarboxílicos alifáticos al menos mono-olefinicamente insaturados, que tienen de 4 a 24 átomos de carbono. Entre éstos ácidos grasos insaturados, se hace mención de los ácidos lauroleico, miristoleico, palmitoleico, oleico, gadoleico, erúcico, y ricinoleico, y de los ácidos linoleico y linolénico. Es asimismo posible utilizar mezclas de ácidos grasos preparadas a partir de aceites vegetales tales como ácido graso de aceite de soja, ácidos grasos de linaza, ácido graso de aceite de girasol, ácido graso de aceite de cártamo, ácido graso de semilla de caucho y ácido graso de taloil.

Los ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2 llevan preferiblemente un sustituyente en posición alfa con relación al grupo carboxilo, sustituyente que se selecciona del grupo constituido por radicales alquilo lineales, ramificados, y cíclicos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y de radicales arilo que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, los cuales pueden estar sustituidos adicionalmente con los radicales alquilo mencionados anteriormente. Se prefiere además que estos ácidos tengan al menos un grupo carboxilo libre, de modo particularmente preferible no más de un grupo carboxilo. Ejemplos de estos ácidos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinil-acético, ácido protónico y ácido isocrotónico, los ácidos dicarboxílicos maleico y fumárico, ácido citracónico, mesacónico e itacónico, así como sus monoésteres con alcoholes lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, siendo particularmente preferidos aquellos ácidos monocarboxílicos que tienen un sustituyente en la posición alfa tales como ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido 2-vinilpropiónico, y ácido tíglico. El ácido más preferido es ácido metacrílico. Sin embargo, es posible también utilizar ácido acrílico solo o, preferiblemente, en mezcla con ácido metacrílico.

Los ácidos grasos no injertados C pueden seleccionarse de los ácidos grasos insaturados citados en B1, y también de ácidos grasos saturados que tienen de 6 a 30 átomos de carbono tales como ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, y ácido lignocérico. Adicionalmente, los ácidos grasos C pueden seleccionarse también de mezclas de ácidos grasos que están basadas en grasas existentes naturalmente, tales como ácido graso de aceite de algodón, ácido graso de aceite de cacahuete, ácido graso de aceite de coco, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de aceite de almendra de palma, ácido graso de aceite de oliva, ácido graso de aceite de palma, ácido graso de aceite de ricino, ácido graso de aceite de colza, ácido graso de aceite de cártamo, ácido graso de aceite de soja, y ácido graso de taloil. Es asimismo posible utilizar ácidos grasos isomerizados en los cuales los enlaces dobles están en posición conjugada, tales como ácidos grasos isomerizados poliinsaturados producidos a partir de aceite de girasol o ácidos grasos de aceite de soja (ácidos grasos conjugados). Los ácidos grasos C utilizados deberían seleccionarse de tal manera que exista un mínimo de contenido de enlaces dobles olefínicos en el ácido o en la mezcla de ácidos de 3,15 mol/kg.

Los oligómeros o polímeros de siloxano con funcionalidad silanol o alcoxisililo D son lineales o ramificados, preferiblemente lineales, y tienen estructuras de fórmula I



$\text{R}^1 = \text{C}_1\text{-a C}_4\text{-alquilo, o C}_1\text{-a C}_4\text{-isoalquilo, o fenilo}$

$\text{R}^2 = \text{H, o metilo, o etilo}$

donde los residuos R^1 pueden ser iguales o pueden ser diferentes y se seleccionan del grupo constituido por alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, donde los átomos de silicio que forman la cadena están sustituidos con grupos alquilo o fenilo. R^2 puede ser H- en el caso de oligómeros de siloxano con funcionalidad silanol o el átomo de silicio terminal de dicho oligómero puede llevar también un grupo alcoxi que puede ser preferiblemente un grupo metoxi o etoxi. Se prefieren particularmente polímeros siloxano en los cuales están presentes como los residuos R^1 $\text{C}_1\text{-a C}_4\text{-alquilo}$ junto con residuos fenilo.

Los isocianatos polifuncionales E que se utilizan de acuerdo con la invención se seleccionan de isocianatos aromáticos y alifáticos, preferiblemente diisocianatos, tales como toluileno-diisocianato (TDI), bis-(4-isocianatofenil)-metano (MDI), tetrametil-xilileno-diisocianato (TMXDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (HMDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), e isoforona-diisocianato (IPDI). También pueden utilizarse mezclas de éstos.

ES 2 351 781 T3

Los ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos F pueden ser de naturaleza alifática lineal, ramificada, o cíclica, y de naturaleza aromática, y pueden seleccionarse preferiblemente del grupo constituido por ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido tetrahidroftálico, ácido maleico, ácido adípico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido succínico, y sus anhídridos, en la medida en que existan los mismos.

En el proceso de acuerdo con la invención, en el primer paso, los ácidos grasos B1 o una mezcla de dichos ácidos grasos se injertan con los ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2, y opcionalmente, monómeros B3, preferiblemente en presencia de iniciadores de radicales, tales como peróxidos, a una temperatura de 80°C a 160°C, opcionalmente en solución. El aumento en el número de acidez que se produce por el procedimiento de injerto alcanza desde aproximadamente 80 mg/kg adicionales hasta 250 mg/g, con preferencia desde 100 mg/g a 150 mg/g.

El número de acidez se define de acuerdo con DIN EN ISO 2114 (anteriormente DIN 53402) como la relación de la masa m KOH de hidróxido de potasio necesaria para neutralizar la muestra objeto de análisis, y la masa m B de esta muestra (masa de los sólidos de la muestra si ésta es una solución o dispersión); la unidad habitual es "mg/g".

En el segundo paso, los ácidos grasos injertados B del primer paso se esterifican con alcoholes polivalentes A, con los oligómeros o polímeros de siloxano con funcionalidad silanol o alcoxisililo D, y opcionalmente, con ácidos grasos no injertados C que tienen un contenido mínimo de enlaces dobles olefínicos de 1,97 mol/kg, preferiblemente de al menos 3,15 mol/kg, y de modo particularmente preferible al menos 4,73 mol/kg, correspondiente a un número de yodo de al menos 50 cg/g, preferiblemente al menos 80 cg/g, y de modo particularmente preferido, al menos 120 cg/g, con eliminación del agua formada en la reacción. Las cantidades de sustancia y las funcionalidades de las sustancias reaccionantes utilizadas se seleccionan preferiblemente de tal modo que los productos de condensación ABCD tengan una funcionalidad hidroxilo media de al menos 1,1, con preferencia al menos 1,9, y de modo particularmente preferible, al menos 2,0. En el caso de los alcoholes trivalentes preferidos, esto corresponde a cantidades iguales de sustancia (cuya unidad SI es "mol") de ácidos grasos (monocarboxílicos) a alcoholes trivalentes. Si se añaden ácidos grasos adicionales (no injertados) C, debe añadirse 1 mol de alcohol trivalente por cada 1 mol de ácido graso, como ejemplo.

En una realización preferida adicional, los monoésteres de los alcoholes trivalentes pueden mezclarse con diésteres de alcoholes tetravalentes o tetraésteres de alcoholes hexavalentes. Esto permite aumentar la cantidad de ácidos grasos introducida en el compuesto alquídic; si se utilizan ácidos grasos secantes en esta invención, la longitud de aceite del compuesto alquídic puede aumentarse en 40% hasta 60%, sin afectar desfavorablemente al carácter hidrófilo.

Opcionalmente, los compuestos intermedios ABCD pueden hacerse reaccionar con un ácido polibásico, preferiblemente un ácido di- o tri-funcional, F, antes de la reacción con el isocianato. Esta esterificación se efectúa óptimamente con un anhídrido de ácido, y opcionalmente en presencia de catalizadores tales como alcóxidos de titanio debido a que la transesterificación debería mantenerse a un nivel bajo en este paso. En esta invención se prefieren catalizadores que no formen sales coloreadas. El número de grupos carboxilo del componente F añadido en esta reacción debería ser como máximo 50% del número de grupos hidroxilo en el compuesto intermedio ABCD. Esta modificación permite limitar la cantidad de enlaces uretano en el producto final, hasta una gama de fracción en peso de grupos uretano (-O-CO-NH-) desde 1% a aproximadamente 25%. De este modo se forma un compuesto (ABCD)_nF, que es hidroxifuncional, y en el cual n es 2 ó 3. Por razones de brevedad se hace referencia a esto en lo sucesivo como ABCDF.

En el tercer paso, los productos de condensación hidroxifuncionales ABCD o ABCDF se hacen reaccionar con isocianatos polifuncionales E bajo poliadición para formar uretanos. Dado que los compuestos intermedios hidroxifuncionales son de naturaleza oligómera, esto puede realizarse a granel, es decir sin adición de disolventes. La reacción puede acelerarse por aumento de la temperatura hasta no más de 120°C. Se ha encontrado que las temperaturas de reacción mayores que 130°C facilitan la reacción de descarboxilación que ocurre entre los isocianatos y los grupos ácido carboxílico que han quedado de los ácidos B2. Por otra parte, no se recomiendan temperaturas inferiores a 70°C debido a que la velocidad de reacción es demasiado baja. Las propiedades óptimas de las resinas alquídicas modificadas se alcanzan si la fracción en peso de grupos uretano (-O-CO-NH-) es de 1% a 10%, basándose en la masa de las resinas ABCDE.

A continuación, la sustancia reaccionante ABCDE o ABCDFE se neutraliza y se convierte en la fase acuosa. Esto se realiza utilizando compuestos básicos tales como hidróxidos alcalinos, prefiriéndose hidróxido de litio, y preferiblemente con una base volátil, tal como aminas orgánicas, o amoniaco. Es posible añadir el compuesto básico disuelto en agua al producto de reacción ABCDE o ABCDFE, y transferir la mezcla en agua; otra posibilidad consiste en añadir los compuestos básicos a agua y alimentar el producto de reacción en la solución acuosa agitada de dicho compuesto básico. El grado de neutralización necesario depende de la naturaleza de los ácidos y alcoholes grasos, así como del grado de injerto, y preferiblemente es de 30% a 100%, de modo particularmente preferible desde 50% a 85%. El grado de neutralización es la relación de grupos ácidos neutralizados (aniones ácidos) al número total de grupos ácidos, neutralizados y no neutralizados. Por esta tecnología pueden prepararse dispersiones acuosas de aglomerantes que tienen una fracción en peso de sólidos de 35% a 55%, con preferencia desde 40% a 50%.

Los compuestos alquídicos injertados modificados con uretano y siloxano ABCDE o ABCDFE de acuerdo con la presente invención presentan una gama de propiedades extensa debido a que la estructura del polímero puede adaptarse a la aplicación. Se ha encontrado que una fracción en peso de restos derivados de poli- u oligo-siloxano en los compuestos alquídicos modificados comprendida entre 1% y 10% da los resultados óptimos. Un contenido menor

ES 2 351 781 T3

de siloxano no contribuye a un aumento de la resistencia al agua y la humedad de las películas de recubrimiento, en tanto que un contenido de siloxano más alto conduce a irregularidades de la superficie en las películas de recubrimiento. Los aglomerantes preparados a partir de estas resinas pueden utilizarse para preparar pinturas para una extensa gama de sustratos que van desde madera hasta cuero, productos textiles, papel, y cartón, así como sustratos de metales y minerales tales como roca, hormigón, o yeso. Los recubrimientos preparados con las resinas alquídicas de la presente invención exhiben adhesión satisfactoria, flexibilidad alta, secado rápido, y decoloración leve. Para un grado dado de modificación hidrófila, comparada con tecnologías anteriores, la resistencia al agua y la humedad han mejorado.

La invención se describe adicionalmente en los ejemplos que no deben considerarse como limitantes. En los ejemplos, y en la memoria descriptiva, todas las relaciones o fracciones medidas en “%” son fracciones en peso (“%” = “cg/g”). Una concentración o fuerza medida en “%” es la fracción en peso w/z de soluto Z en la solución, que es la relación de la masa m/z de soluto Z a la masa m de la solución.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se cargaron 71 g de ácido graso de aceite de linaza en un reactor y se calentaron a 140°C. Se añadió continuamente una mezcla de monómeros constituida por 60 g de metacrilato de isobutilo, 10 g de para-metil-estireno y 30 g de ácido acrílico junto con 4 g de peróxido de di-terc.butilo a lo largo de 8 horas. La mezcla se mantuvo después de ello a 140°C hasta que se hubo alcanzado una conversión en polímero de al menos 99%, como se atestiguó por la fracción en peso de sólidos. Finalmente, la mezcla de reacción se diluyó con xileno. La solución tenía una fracción en peso de sólidos de 85%, y un número de ácido de 210 mg/g.

Ejemplo Comparativo

Como ejemplo comparativo sirve una emulsión alquídica sin modificar de acuerdo con el Ejemplo 2 sin silicona. Se ajustó la misma a los valores finales similares al Ejemplo 2 con una fracción en peso de sólidos de 39%, una viscosidad dinámica, medida a 23°C y una intensidad de cizallamiento de 10 s⁻¹, de 3900 mPa·s, un tamaño medio de partícula de 130 nm, un número de ácido de 68 mg/g, y un pH de 8,4, medido a 10% de concentración en agua.

Ejemplo 2

Se cargaron 230 g del ácido graso injertado del Ejemplo 1 en un reactor, junto con 67 g de trimetilol-propano, 20 g de un fenil-propil-siloxano (hidroxifuncional); masa molar entre 1500 g/mol y 2500 g/mol; relación de cantidad de sustancia de sustituyentes fenilo a cantidad de sustancia de sustituyentes propilo: 2,3 mol/mol, y 70 g de ácido graso de aceite de girasol, y se calentó a 175°C. La mezcla se mantuvo en condiciones de esterificación a una temperatura constante de 175°C con eliminación de agua por destilación azeotrópica con xileno hasta que se hubo alcanzado un número de ácido de aproximadamente 75 mg/g. Se eliminó luego totalmente el disolvente por destilación a presión reducida. En el transcurso de 30 minutos, se añadieron 30 g de toluileno-diisocianato a 70°C, elevándose lentamente la temperatura debido a la reacción exotérmica hasta 100°C. Se continuó la reacción a esta temperatura hasta que se hubo alcanzado un índice de Staudinger (como se mide en solución clorofórmica a 43°C) de 8,5 cm³/g. Se añadió diisocianato adicional en caso necesario, cuando se repite este experimento, teniendo cuidado a fin de que no quedara cantidad alguna de isocianato libre residual después de alcanzar el valor deseado del índice de Staudinger. A continuación, se emulsionó la resina sólida por adición de 580 ml de agua y 15 g de una solución acuosa de amoníaco de concentración 25%, produciendo una emulsión acuosa del aglomerante con una fracción en peso de sólidos de 37%, una viscosidad dinámica medida a 93°C y con una tasa de cizallamiento de 10 s⁻¹ de 9500 mPa·s, un tamaño medio de partícula de 150 nm, un número de ácido de 70 mg/g, y un pH de 8,5, medido a 10% de concentración en agua.

Ejemplo 3

Se transesterificaron 373 g de aceite de soja y 98 g de pentaeritritol a 260°C utilizando 0,05 g de hidróxido de litio como catalizador. Cuando una muestra se hubo disuelto por completo en etanol para formar una fase simple, se enfrió la mezcla a 180°C, se añadieron 89 g de anhídrido ftálico y se continuó la esterificación a 225°C hasta que se alcanzó un número de ácido de 5 mg/kg. Después de ello, se añadieron 430 g del ácido graso injertado del Ejemplo 1 y 46 g de un fenil-propil-siloxano (como en el Ejemplo 2) a 160°C, y la mezcla se calentó a 175°C. A esta temperatura, se continuó la esterificación hasta que se hubo alcanzado un número de ácido de 56 mg/g, eliminándose el agua formada por destilación azeotrópica con xileno. Se eliminó luego totalmente el disolvente residual por destilación a presión reducida. En el transcurso de 30 minutos, se añadieron 78 g de isoforona-diisocianato a 70°C, elevándose lentamente la temperatura debido a la reacción exotérmica hasta 90°C. A esta temperatura, se continuó la reacción como en el Ejemplo 4 hasta que se alcanzó un índice de Staudinger de 11,2 cm/g. No quedó isocianato residual libre alguno después de alcanzar este valor deseado del índice de Staudinger. A continuación, se emulsionó la resina sólida por adición de 1375 ml de agua y 51 g de amoníaco (concentración de la solución en agua 25%), obteniéndose una

ES 2 351 781 T3

emulsión acuosa del aglomerante con una fracción en peso de sólidos de 42%, una viscosidad dinámica medida a 23°C y una intensidad de cizallamiento de 10 s⁻¹ de 7800 mPa·s, un tamaño medio de partícula de 110 nm, un número de ácido de 54 mg/g, y un pH de 8,5, medido a 10% de concentración en agua.

Ejemplo 4

Se transesterificaron 56 g de aceite de soja y 40 g de trimetilol-propano a 260°C utilizando 0,01 g de hidróxido de litio como catalizador. Cuando una muestra se hubo disuelto por completo en etanol para formar una sola fase, se enfrió la mezcla a 180°C, se añadieron 91 g de anhídrido ftálico, 47 g de trimetilol-propano y 23 g de ácido benzoico, y se continuó la esterificación a 230°C hasta que se alcanzó un número de ácido de 3 mg/g. Después de ello, se añadieron 202 g del ácido graso injertado del Ejemplo 1 y 24 g de fenil-propil-siloxano (como en el Ejemplo 2) a 160°C, y la mezcla se calentó a 175°C. A esta temperatura, se continuó la esterificación hasta que se alcanzó un número de ácido de 60 mg/g, separándose el agua formada por destilación azeotrópica con xileno. Se eliminó luego totalmente el disolvente residual por destilación a presión reducida. En el transcurso de 30 minutos, se añadieron 34 g de isoforona-diisocianato a 70°C, elevándose lentamente la temperatura debido a la reacción exotérmica hasta 90°C. A esta temperatura, se continuó la reacción como en el Ejemplo 4 hasta que se alcanzó un índice de Staudinger de 11,5 cm³/g. No quedó isocianato residual libre alguno después de alcanzar este valor deseado del índice de Staudinger. A continuación, se emulsionó la resina sólida por adición de 640 ml de agua y 23,7 g de amoniaco (concentración de la solución en agua 25%), obteniéndose una emulsión acuosa del aglomerante con una fracción en peso de sólidos de 41%, una viscosidad dinámica medida a 23°C y con una tasa de cizallamiento de 10 s⁻¹ de 6.500 mPa·s, un tamaño medio de partícula de 115 nm, un número de ácido de 56 mg/g, y un pH de 8,3, medido a 10% de concentración en agua.

Ejemplo 5

Se transesterificaron 56 g de aceite de soja y 40 g de trimetilol-propano a 260°C utilizando 0,01 g de hidróxido de litio como catalizador. Cuando una muestra se hubo disuelto completamente en etanol para formar una sola fase, la mezcla se enfrió a 160°C, se añadieron 91 g de anhídrido ftálico, 47 g de trimetil-propano y 23 g de ácido benzoico y se continuó la esterificación a 230°C hasta que se alcanzó un número de ácido de 23 mg/g. Después de ello, se añadieron a 160°C 202 g del ácido graso injertado del Ejemplo 1 y 33 g de un metil-fenil-siloxano con funcionalidad metoxi (masa molar aproximadamente 1700 g/mol, relación fracción en peso de grupos hidroxilo aproximadamente 3,7%), y la mezcla se calentó a 175°C. A esta temperatura, se continuó la esterificación hasta que se alcanzó un número de ácido de 62 mg/g, eliminándose el agua y el metanol formados por destilación azeotrópica con xileno. Todo el disolvente residual se eliminó luego por destilación a presión reducida. En el transcurso de 30 minutos, se añadieron 35 g de isoforona-diisocianato a 70°C, elevándose lentamente la temperatura debido a la reacción exotérmica hasta 90°C. A esta temperatura, se continuó la reacción como en el Ejemplo 4 hasta que se alcanzó un índice de Staudinger de 11,0 cm³/g. No quedó cantidad alguna de isocianato libre residual después de alcanzar este valor deseado del índice de Staudinger. A continuación, se emulsionó la resina sólida por adición de 650 ml de agua y 23,5 g de amoniaco (concentración de la solución en agua 25%), obteniéndose una emulsión acuosa del aglomerante con una fracción en peso de sólidos de 40%, una viscosidad dinámica medida a 23°C y con una tasa de cizallamiento de 10 s⁻¹ de 4800 mPa·s, un tamaño medio de partícula de 105 nm, un número de ácido de 55 mg/g, y un pH de 8,4, medido a 10% de concentración en agua.

Las resinas obtenidas de acuerdo con los Ejemplos 2 a 5 y la resina del Ejemplo Comparativo se utilizaron para formular composiciones de recubrimiento basadas en los mismos sólidos de resina de acuerdo con las formulaciones de la Tabla 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 351 781 T3

TABLA 1

Composición de pintura de Tinte de Madera (masa de los componentes en g)

Emulsión alquídica, sólidos de resina	100
Metiletilcetoxima (aditivo antipiel)	0,3
Antiespumante (basado en aceite mineral)	1
combinación secante suspendida en agua que comprende Co, Zr, y Li	3
agua desionizada	3
Espesante de poliuretano (HEUR)	3
Pasta de pigmento: @Luconyl Yellow 1916 (BASF)	5
Metoxipropoxipropanol	5
agua desionizada	160
fracción de sólidos en peso en %	25
viscosidad DIN EN ISO 3219 @ 23°C, tasa de cizallamiento 100/s en mPa·s	140

Las composiciones de tinte de madera se aplicaron 3 veces sobre píceas y se testaron respecto a resistencia a UV y al agua. La calidad de la superficie se comprobó después de exposición en Arizona y sometimiento a intemperie artificial en UVCON. Una emulsión alquídica no modificada de acuerdo con el Ejemplo 2 sin silicona sirvió como ejemplo comparativo. Se obtuvieron los resultados siguientes:

TABLA 2

Tests de los tintes de madera

Tinte de madera	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Emulsión alquídica del	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. Comp.
Silicona (% sobre sólidos)	2,6	8,8	4,6	2,2	0
Tiempo no pegajoso 2ª capa (horas)	12	10	10	24	15
Brillo @ 60° Valor inicial	40	36	44	40	35
Brillo @ 60° después de 500h UVCON	38	35	40	38	19
Brillo @ 60° después de 1000h UVCON	32	30	33	30	12

ES 2 351 781 T3

Test de perlado del agua (después de 1000h UVCON, 5 minutos de contacto)	2	2	3	2	4
Test Arizona @ radiación total: 9550 MJ	9	8	8	7	6

Se testó UVCON con un UC 327 (ATLAS) con un ciclo de exposición de 4 horas UVB y 4 horas de etapa de condensación con 100% de humedad relativa.

La evaluación de las muestras expuestas se realizó de acuerdo con DIN EN ISO 4628-2 con una gama de 1 (óptimo) a 5 (pésimo) para el test de perlado de agua y de 10 (sin afectar) a 0 (destruido) para el test Arizona.

Como puede verse, ya una fracción en peso de 2% de restos derivados de siloxano en el aglomerante conduce a una mejora notable en resistencia al agua. Este efecto aumenta hasta que se alcanza una fracción en peso de 10%. Asimismo, el aspecto después de exposición a luz UV (UVCON) y los resultados de los tests de los paneles en Arizona mejoraban notablemente.

Para 15% de restos derivados de silicona en la resina, se observaron irregularidades superficiales que conducen a cráteres y ojos de pez y adhesión interlaminar deficiente de las capas segunda y tercera, por lo que dichas muestras no se incluyeron en los tests de sometimiento a la intemperie.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Resinas alquídicas modificadas con uretano y siloxano diluibles en agua ABCDE, que comprenden restos derivados de alcoholes polivalentes A, ácidos grasos modificados B producidos por injerto de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2 sobre ácidos grasos B1, ácidos grasos no injertados C, oligómeros o polímeros de siloxano con funcionalidad silanol o alcóxilisil-hidroxi D, e isocianatos polifuncionales E, **caracterizadas** porque la fracción en peso de restos derivados de poli- u oligo-siloxano en las resinas alquídicas modificadas está comprendida entre 1% y 10%.
- 10 2. Las resinas alquídicas modificadas con uretano y siloxano diluibles en agua ABCDE de la reivindicación 1, que comprenden adicionalmente restos derivados de ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos F o anhídridos de los mismos.
- 15 3. Las resinas alquídicas modificadas con uretano y siloxano diluibles en agua ABCDE de la reivindicación 1, en las cuales los ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2 llevan un sustituyente en la posición alfa respecto al grupo carboxilo, seleccionándose dicho sustituyente del grupo constituido por radicales alquilo lineales, ramificados o cíclicos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y de radicales arilo que tienen de 5 a 10 átomos de carbono.
- 20 4. Las resinas alquídicas modificadas con uretano y siloxano diluibles en agua ABCDE de la reivindicación 1, en las cuales los ácidos grasos B1 son ácidos monocarboxílicos al menos mono-olefinicamente insaturados que tienen de 4 a 24 átomos de carbono.
- 25 5. Las resinas alquídicas modificadas con uretano y siloxano diluibles en agua ABCDE de la reivindicación 1, en las cuales los ácidos grasos no injertados C se seleccionan del grupo constituido por ácidos monocarboxílicos al menos mono-olefinicamente insaturados que tienen de 4 a 24 átomos de carbono, y ácidos grasos saturados que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, con la salvedad de que los ácidos grasos no injertados C o una mezcla de los mismos tienen un contenido mínimo de enlaces dobles de 3,15 mol/kg.
- 30 6. Las resinas alquídicas modificadas con uretano y siloxano diluibles en agua ABCDE de la reivindicación 1, en las cuales la fracción en peso de grupos uretano es de 1% a 10%, basada en la masa de las resinas ABCDE.
- 35 7. Las resinas alquídicas modificadas con uretano y siloxano diluibles en agua ABCDE de la reivindicación 1, en las cuales el grado de neutralización en una dispersión acuosa de las mismas es de 30% a 100%.
- 40 8. Un proceso para la producción de dispersiones acuosas de resinas alquídicas modificadas con uretano y siloxano diluibles en agua ABCDE de la reivindicación 1, que comprenden restos derivados de alcoholes polivalentes A, ácidos grasos modificados B producidos por injerto de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2 sobre ácidos grasos B1, ácidos grasos no injertados C, oligómeros o polímeros de siloxano con funcionalidad silanol o alcóxilisil-hidroxi D e isocianatos polifuncionales E, y que tienen una fracción en peso de restos derivados de poli- u oligo-siloxano en las resinas alquídicas modificadas comprendida entre 1% y 10%, que comprende los pasos de
- injertar los ácidos grasos B1 con ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados B2,
 - esterificar los ácidos grasos injertados B con alcoholes polivalentes A, oligómeros o polímeros de siloxano con funcionalidad silanol o alcóxilisil-hidroxi D y ácidos grasos no injertados C que tienen un contenido mínimo de enlaces dobles olefínicos de 1,97 mol/kg, con eliminación del agua formada en la reacción, en las cuales las cantidades de sustancia y las funcionalidades de las sustancias reaccionantes utilizadas en este paso se seleccionan de tal modo que los productos de condensación tienen una funcionalidad media de hidroxilo de al menos 1,1,
 - hacer reaccionar estos productos de condensación hidroxifuncionales ABCD con isocianatos polifuncionales E bajo poliadición para formar los uretanos respectivos, y
 - neutralizar al menos parcialmente los grupos carboxilo restantes de las sustancias reaccionantes ABCDE y convertir las sustancias reaccionantes neutralizadas en la fase acuosa.
- 55 9. El proceso de la reivindicación 8 en el cual los productos de condensación ABCD del segundo paso se hacen reaccionar, antes del tercer paso, con un ácido di- o tricarboxílico o su anhídrido, F, con formación de (ABCD)_nF que es hidroxifuncional, y donde n es 2 ó 3.
- 60 10. Un uso de las resinas alquídicas modificadas con uretano de la reivindicación 1 ó 2 como aglomerantes en pinturas para recubrimiento de madera, cuero, textiles, papel, cartón, metales, y sustratos minerales.