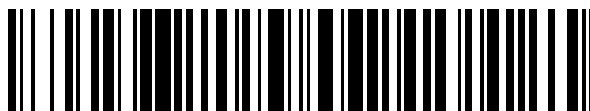


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 803**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/75** (2006.01)

**C09D 175/06** (2006.01)

**C08G 18/08** (2006.01)

**C08G 63/48** (2006.01)

**C09D 175/14** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2013 E 13715387 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2831134**

54 Título: **Dispersiones acuosas de resinas de poliuretano a base de colofonia**

30 Prioridad:

**30.03.2012 FR 1252898**

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

**29.09.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HERVE, GRÉGOIRE y  
COGORDAN, FRANK**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 584 803 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Dispersiones acuosas de resinas de poliuretano a base de colofonia

5 La invención se relaciona con una resina de poliuretano a base de colofonia, obtenida a partir de un poliéster graso hidroxilado modificado con colofonia, poliéster de origen de una fuente biológica y se relaciona igualmente con las dispersiones acuosas de estas resinas y sus usos en los revestimientos acuosos.

10 Los alquidos en medio de solvente orgánico, también denominados solvatados, son resinas bien conocidas desde hace tiempo por el experto en la técnica, utilizados, en términos generales, en los revestimientos y formulaciones de pinturas decorativas e industriales. Para responder a cuestiones de comodidad y utilización, olor y toxicidad, se han desarrollado emulsiones de alquidos específicas y se han puesto en el mercado después de alrededor de 20 años, con niveles de rendimiento interesantes en términos de brillo, secado, aspecto/color, estabilidad, olor. Una solución técnica de empleo convencional, utilizada para formar emulsiones de alquidos estables con el tiempo, consiste en utilizar una combinación de un surfactante no iónico con un surfactante aniónico como se describe en WO 2008/076360.

15 A pesar de estas mejoras, ciertos parámetros y características siguen siendo todavía mejorables tales como la resistencia al amarillamiento, la resistencia a la adherencia, a la dureza y el secado.

20 En el campo de los revestimientos, en particular para aplicaciones decorativas, existen dispersiones de resinas de alquidos uretanizadas comerciales, como por ejemplo la WorleeSol<sup>®</sup>E 150 W suministrada por Worlee, comerciales, por ejemplo la WorleeSol<sup>®</sup>E 150 W suministrada por Worlee, las cuales son conocidas por un desarrollo rápido de dureza y el aporte de una ganancia en términos de secado inicial en las pinturas compuestas de dispersiones de alquidos, mezcladas o no con otras dispersiones acuosas tales como el látex. No obstante, estas dispersiones uretanizadas sufren de problemas de desarrollo de amarillamiento con el tiempo más importante con respecto a las dispersiones de alquidos y acrílicas. Además, los niveles de brillo son reducidos por comparación con las dispersiones de alquidos o (piro) acrílicos, por lo cual hoy en día las formulaciones de pinturas brillantes (alta de gama) contienen una proporción pequeña de dispersión uretanizada. En paralelo, hay necesidad de aumentar aún el nivel de secado físico, en particular el secado inicial (secado durante las primeras horas después de la aplicación), y si es posible, sin necesidad de un agente secante tóxico tal como los derivados de cobalto o plomo.

25 Por otra parte, las desventajas ambientales y los retos ligados al desarrollo durables hacen crecer la necesidad en resinas y en dispersiones acuosas ligadas, que tienen una tasa reducida de COV (VOC en inglés) producidos con las materias primas de origen renovable (o no fósiles).

30 La resina de la invención permite la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano a base de poliésteres grasos que satisfacen estas necesidades o remedian los inconvenientes de las dispersiones conocidas citadas.

35 La solución de la invención es en principio una solución amigable para el hombre y para su ambiente por el hecho de la ausencia a la vez de solventes orgánicos con tasas bajas de COV (compuestos orgánicos volátiles) en la dispersión acuosa y la ausencia de agentes secantes, llamados también desecantes, para el secado pero también para la selección de materias primas esenciales de poliéster graso que sirven de base a la resina de poliuretano, en la medida en que una tasa grande de estas materias primas es de origen renovable y durable y puede conducir a estructuras químicas más fácilmente biodegradables.

40 Los dichos ligantes acuosos según la presente invención se preparan mayoritariamente a partir de colofonia y de cuerpos grasos naturales. Esta ventaja es notable puesto que, en ciertos, la proporción de materias primas renovables en el poliéster graso que sirve de base para la resina de poliuretano alcanza una tasa de 100% sobre la composición global de esta resina de poliéster graso. El carácter durable de la dicha resina está ligado a la disponibilidad durable y estacional de las dichas materias primas. Estas mismas causas permiten también limitar el impacto ambiental a través de una huella de carbono reducida y un ciclo de vida mejorado. Estos dos parámetros reflejan el impacto de los productos fabricados en el ambiente y la salud. La utilización de dichos recursos renovables o de fuentes biológicas permite en particular disminuir las emisiones de gas con efecto de invernadero tales como el dióxido de carbono.

45 Así, la resina específica de la invención que hace posible estas dispersiones y las ventajas técnicas ligadas, es a base de un poliéster graso (no oxidable u oxidable como un alquido) uretanizado (con formación de poliuretano a base de este poliéster).

50 Esta resina de poliéster graso de base, de origen de una fuente biológica, y, en particular alquido y más particularmente alquido corto o medio en aceite <60%, utiliza una alta tasa de materias primas de origen renovable y permite rendimientos específicos, en particular con relación al desarrollo de dureza con el tiempo después de la aplicación. De la misma forma, puede obtenerse la reducción del amarillamiento. En particular, la novedosa resina de poliuretano a

base de este poliéster puede ser utilizada como ligante en composiciones acuosas de revestimiento decorativos o industriales acuosos capaces de endurecerse al aire con o sin agente secante, de preferencia sin secante.

5 La combinación de los grupos uretanos al dicho poliéster específico permite ventajas suplementarias particulares como una buena adherencia sobre el sustrato, una buena flexibilidad, una resistencia a la abrasión, una excelente resistencia a la adherencia y una buena resistencia mecánica en general.

10 Entre las ventajas de la presente invención con respecto al estado del arte anterior, se puede citar en particular su actitud de secado físico que puede ser obtenida de la misma manera con o sin adición de secante, tal como los derivados de cobalto. Más particularmente, el producto de la invención tiene la capacidad específica de secarse y de endurecerse muy rápidamente en las primeras horas de la aplicación como lo demuestran los resultados y gráficas más adelante (novedoso poliéster uretanizado sobre poliuretano versus WorleeSol®E 150 W). Hay que anotar, en particular, que el producto alcanzó más del 85% de su potencial de dureza después de 1 hora de aplicación solamente y esto sin ninguna adición de secante.

15 Una ventaja suplementaria a parte del secado de las dispersiones de resinas, según la presente invención, es el desarrollo más rápido y más intenso con el tiempo de una dureza estable y esto sin necesidad de la adición de secantes de tipo Co (cobalto) u otros.

La invención cubre de inicio una resina de poliuretano lineal o ramificada específica a base de un poliéster graso específico, de origen de fuente biológica, más particularmente a base de un alquido de una fuente biológica (poliéster oxidable).

Enseguida, la invención se relaciona con una composición de ligante orgánico a base de la dicha resina.

20 La invención se relaciona más particularmente con una dispersión acuosa de la dicha resina de poliuretano.

Otro objeto de la invención se relaciona con un procedimiento de preparación de la dicha resina en el estado de dispersión acuosa.

Otro objeto se relaciona con una composición de revestimiento que comprende la dicha resina o dispersión de resina.

25 Finalmente, la invención se relaciona con un revestimiento de sustrato que es el resultado de dicha resina o dispersión de resina.

Así, el primer objetivo de la invención se relaciona con una resina de poliuretano lineal o ramificada a base de poliéster graso, en particular a base de alquido, obtenida a partir de al menos un poliéster graso hidroxilado A) con:

30 - siendo el dicho poliéster A) el producto de una reacción de a) un compuesto alcohólico con b) un compuesto ácido, compuesto ácido b) que comprende b1) al menos un ácido graso, siendo seleccionado el dicho ácido graso entre b1.1) al menos un monoácido y/o un poliácido graso oxidable, que comprende al menos una insaturación oxidable o b1.2) al menos un monoácido y/o un poliácido graso no oxidable o b1.3) al menos una mezcla de ácidos grasos b1.1) y b1.2) y comprendiendo el dicho compuesto b) además b2) colofonia y/o derivados de colofonia que portan al menos una función de ácido carboxílico, representando dicha colofonia y/o derivados b2) de 30 a 85%, y de preferencia de 35 a 75%, más preferiblemente de 40 a 75% y aún más preferiblemente de 45 a 75% en peso, con respecto al peso total de A)

35 - opcionalmente, teniendo el dicho poliéster A) una longitud en aceite nula (0%) o entre 0 y 60%, de preferencia de 0 a 50%, más preferiblemente de 0 a 40%

40 - opcionalmente, teniendo el dicho poliéster A) una relación en peso de ácidos (monoácidos) grasos oxidables b1.1) con respecto a los ácidos grasos b1.1) + b1.2) globalmente, de 0 o superior a 0 y llegando hasta 1 o globalmente de 0 a 1

y siendo la dicha resina de poliuretano el producto de reacción del dicho poliéster polioliol A) con:

45 B) al menos un diol que comprende una función ácida, escogida entre carboxílica, sulfónica, fosfónica o fosfínica (de preferencia carboxílica) sulfónica o fosfónica y más preferiblemente carboxílica, siendo la dicha función ácida eventualmente neutralizada parcialmente o totalmente bajo la forma de sal por una base "débil" (de  $pK_a < 14$ ), de preferencia seleccionada entre aminas y fosfinas y

C) al menos un poliisocianato, de funcionalidad que va de 2 a 3, de preferencia diisocianato, más preferiblemente cicloalifático.

En efecto, la dicha resina de poliuretanos es el producto de reacción de poliadición de un compuesto alcohólico, que comprende el poliéster graso hidroxilado A) y el diol b) con un compuesto isocianato constituido por al menos un poliisocianato C). No está presente ninguna estructura reticulada en la dicha resina utilizable para la dispersión acuosa de resina. Una resina de estructura lineal es obtenida por un poliéster graso A) lineal y como máximo bifuncional, con un poliisocianato C) escogido entre los diisocianatos.

La relación NCO/OH es inferior o igual a 1. En el caso donde la relación es inferior a 1, la dicha resina de poliuretano porta funciones residuales hidroxil reactivas que pueden servir para una reacción de reticulación en la etapa separada, de aplicación (utilización final) para revestimientos reticulables.

El poliisocianato C) puede ser escogido entre todos los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos convenientes para la preparación de poliuretanos por reacción con un poliol. Pueden ser diisocianatos o triisocianatos o derivados de estos isocianatos como los oligómeros de diisocianatos o precondensados o prepolímeros portadores de funciones isocianato con una funcionalidad que va de 2 a 3. Estos poliisocianatos pueden estar eventualmente bajo forma de bloque mediante un agente bloqueante débil en las condiciones de reacción.

Como ejemplos de diisocianatos convenientes, se pueden citar sin limitación los siguientes: tolueno diisocianato-2,4 et -2,6 (TDI), isoforona diisocianato (IPDI), hexametileno diisocianato (HDI), trimetil hexametileno diisocianato (TMDI), 4,4'-diphénil metano diisocianato (MDI), 4,4'-díciclohexil metano diisocianato (H12MDI), 3,3'-dimetil-4,4'-biphénil diisocianato, 1,4-benceno diisocianato, 1,5-naphtaleno diisocianato (NDI), ciclohexano-1,4 diisocianato, dodecano diisocianato, m-tetrametileno xilileno diisocianato, 4,6-xilileno diisocianato.

Como ejemplos de triisocianatos convenientes se pueden citar los siguientes: triisocianato tolueno, trímero TDI (como Desmodur R de Bayer), trímero HDI (como Desmodur® N de Bayer).

De preferencia, el dicho poliisocianato es un diisocianato y en particular cicloalifático como IPDI, ciclohexano-1,4 odiisocianato, 4,4'-díciclohexil metano diisocianato (H12MDI).

El diol B) es un diol portador de una función ácido que puede estar bajo forma neutralizada (salificada) en parte o totalmente. La función ácida preferida está entre carboxílica, sulfónica, fosfónica más particularmente carboxílica o sulfónica. Como ejemplos preferidos convenientes, se pueden citar: ácido dimetilol propiónico o el equivalente reemplazando el ácido carboxílico por sulfónico o fosfónico.

Con respecto a la resina de poliéster graso de poliol A) que es la base de esta resina de poliuretano, de preferencia este poliéster tiene un índice de ácido inferior a 10, de preferencia inferior a 6 y un índice de hidroxilo ( $I_{OH}$ ) de al menos 25, de preferencia de 50 a 150 y tiene un peso molecular medio en número  $M_n$  calculado que va de 250 a 10000 y de preferencia de 250 a 6000. La  $M_n$  calculada, a falta de otra indicación válida para toda la invención, corresponde a la  $M_n$  calculada a partir de los índices OH y ácido y la funcionalidad media. Los índices de ácido se miden según el método de titulación ISO 2114 y los índices de hidroxilo se calculan en función de las cantidades de materiales introducidas (relación molar OH/COOH).

El dicho compuesto ácido b) de la dicha resina de poliéster A) puede comprender además dicho ácido graso b1), además de la dicha colofonia y/o además los dichos derivados de colofonia b2), al menos un compuesto ácido b3) que tiene al menos una función ácido carboxílico, con eventualmente además una función hidroxilo y una funcionalidad global (carboxi + eventualmente OH) de 2 a 3, escogiéndose b3) entre: b3.1) poliácidos saturados y/o b3.2) poliácidos etilénicamente insaturados o b3.3) hidroxiacidos.

El dicho compuesto ácido b1) puede ser según un caso más particular, un poliácido graso no oxidable b1.2) y de preferencia comprende al menos un dímero en  $C_{36}$  y/o al menos un trímero en  $C_{54}$  de ácido graso.

El término "ácido graso" definido según la invención significa un ácido carboxílico de  $C_{12}$  a  $C_{54}$ .

El término "longitud en aceite", tal como se utiliza en la presente invención, significa el porcentaje en peso con respecto al peso total de la resina de poliéster graso, del peso de "monoácidos grasos" o de aceites o derivados polimerizados de aceites (la polimerizado es un producto resultante de la reacción a alta temperatura, 250-300°C de una mezcla de aceite y ácido graso), estando expresado este % en peso en peso equivalente de derivados de triglicéridos (aceites) que corresponde a ácidos grasos b1.1), siendo los dichos ácidos grasos "oxidables". Todo cálculo y mención de estas características en la presente invención están basados en esta definición. El término "ácidos grasos oxidables" para b1.1) significa, según la presente invención, los ácidos grasos o derivados (aceites o polimerizados) que tienen un índice de yodo superior o igual a 80 mg de yodo por g de producto. Los dichos monoácidos grasos o triglicéridos (aceites) pueden ser de mezclas de origen natural y pueden comprender hasta 30% en peso de ácidos grasos saturados o no oxidables b1.2).

La resina de poliéster graso A) hidroxilada según la presente invención está caracterizada en particular por la presencia

en la composición ácida b) del compuesto importante b2) portador de al menos una función carboxílica y que es seleccionado entre la colofonia y sus derivados, y comprende derivados maleinizados o acrilados de colofonia que pueden portar de 3 a 4 funciones carboxílicas.

5 Según un modo preferido, la resina de poliéster A) de la invención comprende menos de 5%, de preferencia menos del 3% en peso, y más preferiblemente nada (0%) de compuestos aromáticos tales como de tipo ftálico (anhídrido o ácido ftálico, isoftálico, trimelítico o incluso tereftálico), aparte derivados de la colofonia eventualmente utilizados. Por "derivados de la colofonia" se entienden derivados naturales tales como el ácido deshidroxiabiético.

10 Los ácidos grasos saturados o no oxidables b1.2) utilizados no tienen insaturación etilénica reactiva (es decir si hay una insaturación no es oxidable) y también así pueden derivarse de la hidrogenación de ácidos grasos insaturados b1.1), que tienen al menos una insaturación reactiva (oxidable e hidrogenada). Más particularmente, el dicho compuesto ácido por b) puede comprender b1.3) una mezcla de al menos dos entre los dichos compuestos ácidos b1.1) y b1.2).

15 La resina de poliéster A) según otro caso preferido es a base de un compuesto ácidos que comprende además del dicho ácido graso b1), además de b2) la dicha colofonia y/o los dichos derivados de colofonia, al menos un compuesto ácido b3) que tiene al menos una función ácido carboxílico y una funcionalidad global de 2 a 3, funcionalidad global que incluye la función ácida y otra función eventual posible, tal como hidroxilo, siendo seleccionado el dicho compuesto b3) entre: b3.1) los poliácidos saturados o b3.2) los poliácidos etilénicamente insaturados o b3.3) los hidroxiácidos.

20 Como poliácido saturado b3.1) conveniente, se puede seleccionar entre ácido y otro anhídrido correspondiente a: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido cítrico (funcionalidad 3), el dímero de ácido graso de C<sub>36</sub> (de funcionalidad 2 a 2.2) o el trímero de ácido graso de C<sub>54</sub> (de funcionalidad 2.5 a 3). Como poliácido insaturado b3.2) conveniente, se puede escoger entre ácido y/o anhídrido existente correspondiente a: ácido itacónico de funcionalidad 2, ácido maleico o fumárico de funcionalidad 2 o ácido tetrahidroftálico (THP) de funcionalidad 2. Entre los poliácidos preferidos, se pueden citar los poliácidos que comprenden al menos un dímero de C<sub>36</sub> y/o trímero de C<sub>54</sub> de ácido graso. Como hidroxiácidos b3.3) preferidos, se puede citar el ácido glicólico o el ácido láctico.

30 Una combinación de varios poliácidos y monoácidos se utiliza a continuación con el fin de optimizar las propiedades fisicoquímicas de la resina de poliuretano que resulta del poliéster A) en particular del alquido, más particularmente para obtener el compromiso deseado de dureza/suavidad o flexibilidad. La incorporación en A) según la invención, en particular en los alquidos, de derivados ácidos aromáticos como los ftálicos (diácido/anhídrido) o benzoicos (monoácido) es posible pero de preferencia con una tasa de menos de 5% en peso, y más preferiblemente con menos de 3% en peso. Aún más preferiblemente, no hay ningún derivado aromático (0% de aromáticos) aparte de los eventuales derivados naturales de la colofonia.

35 La presencia de un compuesto monoácido tal como los ácidos abiéticos o primáricos, en particular de colofonia y/o sus derivados, y más particularmente a una tasa tan importante, constituye el elemento esencial de la estructura del poliéster, en particular alquido A) como se define según la invención, para permitir las propiedades particulares observadas. La tasa de colofonia en A) es elevada y varía de 30 a 85%, de preferencia de 35 a 75%, más preferiblemente de 40 a 75% y aún más preferiblemente de 45 a 75%. Los ácidos grasos utilizados, teniendo en cuenta su origen natural, son mezclas como se define según b1.3) que comprenden ácidos grasos saturados o no oxidables b1.1) y ácidos grasos insaturados b1.2) con insaturaciones no conjugadas y con insaturaciones conjugadas. Estos ácidos grasos, así como los ácidos grasos dímeros y/o trímeros sintetizados a partir de estos mismos ácidos grasos naturales, aportan la suavidad y la flexibilidad necesaria al ligante y al revestimiento obtenido que de allí resulta.

Según un modo preferido de la invención, la resina de poliuretano de la invención es a base de un poliéster grasos A) donde el dicho ácido graso oxidable b1.1) es seleccionado entre los monoácidos grasos de origen vegetal o animal, de preferencia de C<sub>16</sub> a C<sub>24</sub>, con un índice de yodo medio que va de 100 a 200 mg I<sub>2</sub>/g.

45 Con respecto al compuesto alcohólico a) de la dicha resina de poliéster graso de polioli A), de preferencia puede comprender al menos un polioli de funcionalidad que va de 2 a 10 y más preferiblemente de 2 a 6.

50 Los polioles a) convenientes según la invención pueden ser seleccionados entre: etilen glicol, polietilen glicol, preferiblemente de peso molecular medio en número Mn (calculado a partir del índice OH) que va de 250 a 3000, propilen glicol (propanodiol-1,2), 1,3-propanodiol, dipropilen glicol, trietilen glicol, glicerol, diglicerol, trimetilol propano o trimetilol etano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, metil glucósido, poliglicerol, en particular oligómeros de glicerol, como el poliglicerol-3 (trímero de glicerol) y decaglicerol y de preferencia, les oligómeros de glicerol y sus mezclas, tales como Poliglicerol-3, siendo tal Poliglicerol-3 una mezcla de oligómeros del glicerol (glicerina oligomerizada con presencia de oligómeros que contienen en peso de 30 a 55% del trímero del glicerol que constituye el oligómero predominante) producto comercializados por Solvay. El polioli preferido es la glicerina (o glicerol) y/o el pentaeritritol.

Más particularmente, el dicho poliol a) puede ser seleccionado entre: etilen glicol, polietilen glicol de preferencia de Mn de 250 a 3000, propilen glicol, 1,3-propanediol, dipropilen glicol, trietilen glicol, glicerol, diglicerol, trimetilol propano (o etano), pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, metil glucósido, poliglicerol, en particular glicerol.

5 Según un modo preferido de la invención, la dicha resina de poliuretano y dispersión acuosa ligada es a base de una resina de poliéster graso A) en la cual el dicho poliácido b1.2) comprende al menos un dímero de ácidos graso de C<sub>36</sub> y/o un trímero de ácido graso de C<sub>54</sub> en el cual el dicho poliol a) comprende el glicerol o al menos un oligómero del glicerol y/o el pentaeritritol y/o el dipentaeritritol y de preferencia el glicerol y/o el pentaeritritol.

10 En la resina de poliuretano según la presente invención, la dicha función ácido del dicho diol B) puede estar bajo formas neutralizada (salificada) por un agente de neutralización que es una base débil, de preferencia seleccionada entre aminas terciarias, en particular aminas terciarias/trialquil aminas o fosfinas, y más preferiblemente es neutralizada (salificada) por aminas terciarias. El agente de neutralización es una base débil, lo que significa una basicidad inferior a la de la soda o la potasa ( $pK_a < 14$ ).

15 Según un caso particular, la dicha resina de poliuretano de la invención porta grupos reactivos hidroxilo, de preferencia con un índice OH de al menos 20, más preferiblemente de al menos 40. Se trata en hecho de grupos OH residuales que permanecen después de la reacción entre el compuesto alcohólico que comprende el poliéster graso poliol y el diol B) y el poliisocianato C). En general, para la resina de poliuretano, se utiliza un exceso de al menos 5% de funciones OH con respecto a las funciones isocianato NCO. En el caso particular donde las resinas de poliuretano con un índice de OH como se indica aquí más abajo son el objetivo, en este caso, el exceso de las funciones OH con respecto a las funciones isocianato se ajusta en función de este índice. La presencia de estas funciones OH residuales  
20 permite la modificación suplementaria de la resina de la invención pero sobre todo su reticulación a un estado ulterior a parte de su utilización en una aplicación final de revestimiento. La reticulación puede ser realizada con un agente de reticulación adaptado (reactivo con respecto a las funciones hidroxilo y multifuncional) como por ejemplo la melamina, los poliisocianatos en bloque o no en bloque.

25 El segundo objeto de la invención se relaciona con una composición de ligante orgánico que comprende al menos una resina tal como se define según la invención expuesta más arriba. Esta composición de ligante puede comprender además de la resina de la invención, al menos una segunda resina diferente de la primera, siendo seleccionada esta segunda resina entre las resinas de poliésteres a base de ácidos grasos, de preferencia entre las resinas alquídicas modificadas. Entre los alquidos modificados convenientes para esta composición, se pueden citar los alquidos modificados por estructura acrílica, los alquidos modificados con estireno, modificados con amidas, modificados con  
30 silicona.

Otro objeto de la invención se relaciona con una dispersión acuosa de resina que comprende al menos una resina de poliuretano o al menos una composición de ligante de la invención, de preferencia con la dicha función ácida del dicho diol B) neutralizada parcialmente o totalmente por una base débil, de preferencia seleccionada entre aminas, en particular aminas terciarias o fosfina, de preferencia aminas terciarias y en particular trialquil aminas, como la  
35 trietilamina (TEA).

De preferencia, la dicha dispersión tiene un extracto seco que va de 20 a 60%, y de preferencia de 30 a 50% y un tamaño medio de partícula que va de 30 a 200 nm.

Más particularmente, puede ser ejemplo de todo solvente orgánico con una tasa correspondiente de VOC inferior a 5000 ppm, de preferencia inferior a 1000 ppm y más preferiblemente inferior a 500 ppm.

40 Esta dispersión acuosa de resina según la invención puede comprender una mezcla de dispersiones, con al menos una primera dispersión acuosa de resina según la invención y con al menos una segunda dispersión de resina diferente de la primera, siendo seleccionada esta segunda dispersión de resina entre las dispersiones alquídicas, eventualmente modificadas, las dispersiones (o emulsiones) acrílicas (que comprenden estireno-acrílico) o las dispersiones de otros polímeros y en particular las dispersiones de poliuretanos, de poliésteres saturados o  
45 insaturados. En este caso, la tasa en peso de la dicha primera dispersión puede variar de 50 a 99.5% con respecto a la dicha mezcla.

Un caso más particular de dispersión acuosa según la invención es aquel donde la dicha dispersión comprende una resina de poliuretano que porta grupos OH con un índice de OH que es de al menos 20 y más preferiblemente de al menos 40. Una tal dispersión puede ser utilizada en particular para las composiciones acuosas de revestimiento  
50 reticulables en presencia de un agente reticulante multifuncional que porta funciones reactivas con los grupos OH. Un ejemplo conveniente de un tal agente reticulante es la melamina, poliisocianatos en bloque o no en bloque.

La invención se relaciona a continuación con un procedimiento de preparación para la dicha resina de poliuretano y más particularmente bajo la forma de dispersión acuosa. Por definición, se relaciona igualmente a un procedimiento de preparación de la dicha dispersión acuosa.

Este procedimiento de preparación de una resina de la invención, en el estado de dispersión acuosa, comprende al menos las etapas sucesivas siguientes:

- 5 i) preparación de un poliéster de polioliol A) (graso) tal como se definió aquí más arriba, por reacción de policondensación en masa en estado fundido de los dichos componentes alcohólico a) y ácido b), hasta la obtención de un índice de ácido inferior a 10,
- ii) disolución y dilución del dicho poliéster en un solvente volátil (que tenga un punto de ebullición inferior a 150°C, de preferencia inferior a 100°C,
- 10 III) reacción de poliadición en medios solvente del dicho poliéster A) tal como el obtenido en la etapa ii) por adición del dicho diol B) y del dicho poliisocianato, de preferencia diisocianato C), con neutralización parcial o completa de la dicha función ácida de B) por una base débil escogida entre aminas o fosfinas, de preferencia aminas, en particular aminas terciarias, pudiendo tener lugar la dicha neutralización previamente o posteriormente a la dicha poliadición,
- iv) al final de la reacción de la etapa iii) dispersión en el agua bajo agitación, de la solución de poliuretano, tal como la obtenida en la etapa iii), habiendo
- 15 v) eliminación del dicho solvente orgánico por evaporación o por arrastre con vapor (en particular purificación por vapor de agua) o con un gas inerte.

La utilización de las resinas de poliuretano y de las dispersiones acuosas a base de estas resinas de la invención conviene en particular para aplicaciones en los revestimientos acuosos.

20 Así, la invención se relaciona más particularmente con una composición de revestimiento acuoso que comprende como ligante al menos una resina o al menos una composición de ligante o al menos una dispersión acuosa tal como la definida aquí más arriba según la invención. Estas composiciones se distinguen del estado del arte en términos de rendimientos en aplicaciones más particularmente en lo que se relaciona con el desarrollo más rápido de la dureza y del secado físico rápido y con un desarrollo del amarillamiento reducido y controlado con el tiempo. Los revestimientos que de ella resultan presentan rendimientos suplementarios entre: resistencia a la abrasión, buena flexibilidad, resistencia a la adhesión, adherencia y resistencia mecánica. Teniendo en cuenta la adherencia particular de las resinas de poliuretano sobre el sustrato metálico y el efecto de barrera caracterizado por la fuerte hidrofobicidad/dureza del ligante a base de colofonia, este tipo de ligante confiere al revestimiento final propiedades anticorrosivas particularmente sobresalientes. Es una aplicación dirigida en particular a los revestimientos acuosos a base de la resina de poliuretano de la presente invención. La otra ventaja de la composición química de la resina es que este ligante tiene principalmente fuente biológica.

30 Según un caso más particular, la composición de revestimiento de la invención es reticulable y comprende al menos una dispersión acuosa de resina de poliuretano según la presente invención que porta grupos hidroxilo (residuales de la reacción con el dicho poliisocianato), de preferencia con un índice de OH de al menos 20, más preferiblemente de al menos 40 y la dicha dispersión comprende además un agente reticulante que pueda reaccionar con las dichas funciones hidroxilo, de preferencia siendo seleccionado el dicho agente reticulante entre: melamina, poliisocianato en bloque o no en bloque, epoxi y silano.

La composición de revestimiento de la invención es utilizada más particularmente para revestimientos acuosos tales como adhesivos, pinturas, tintes, primarios y barnices. Según un modo particular preferido, estas composiciones contienen una tasa reducida de secantes y más preferiblemente están exentas de secantes tales como las sales de metales pesados como las sales de cobalto o de estaño y más particularmente no contienen ningún secante.

40 Finalmente, la invención se relaciona con un revestimiento de sustrato tal como el obtenido a partir de al menos una resina o de una composición de ligante o de una dispersión acuosa tal como las que se define aquí más arriba según la invención.

La invención es ilustrada sin limitación de cobertura por los ejemplos presentes a continuación.

Parte experimental

45 1) Preparación de una resina de poliéster graso de polioliol A) y características

### Ejemplo 1

El dicho poliéster A) es formado por condensación "en un recipiente" (una etapa ) a 230-250°C de una mezcla compuesta de glicerol, dímero de ácido graso (Pripol® 1017 comercializado por CRODA) y colofonia en las

proporciones en pesos siguientes (véase tabla 1):

Tabla 1: Composición de los reactivos

Componentes	Proveedor	Partes en peso
Pripol® 1017 (dímero de ácido graso) con I <sub>A</sub> : 195-210 de insaturación oxidable: 0	CRODA	540.8
Glicerol	SOLVAY	197,9
Colofonia (Goma Rosina)	TER-HELL & Co GMBH	759.4

5 La condensación es detenida de manera que se obtiene una viscosidad final de 70 Pa.s (medida a 110°C con la ayuda de un viscosímetro CAP 1000) con un índice de ácido inferior a 10 mg KOH/g (entre 6 y 8).

Características calculadas de la resina A):

- I<sub>OH</sub>: 90 mg KOH/g (calculada por el exceso de OH)

- I<sub>A</sub>: 6 mg KOH/g (método ISO 2114)

- % de colofonia: 50%

10 - longitud en aceite: 40%

- insaturación oxidable: 0 mg I<sub>2</sub>/g

- Mn : calculado a partir de los datos de I<sub>A</sub> + I<sub>OH</sub> y funcionalidad: 1140 g/mol (para I<sub>A</sub> = 6 mg KOH/g, I<sub>OH</sub> en exceso = 90 mg KOH/g y funcionalidad = 1.58).

2. Preparación de una dispersión acuosa de resina de poliuretano (e indirectamente de la resina de poliuretano)

15 El poliéster A), tal como el descrito en el ejemplo 1 más arriba, es diluido en acetona para ser modificado en poliuretano en presencia de diisocianato de isoforona (IPDI), de ácido dimetilpropiónico (DMPA) y trietilamina (TEA), después de lo cual el producto es dispersado finalmente en agua después de la reacción casi completa de las funciones isocianato. Las proporciones están indicadas en la tabla 2 y el modo de operación se detalla a continuación.

Tabla 2: Composición de reactivos para la preparación de la resina de poliuretano según la invención

Materia prima	Proveedor	Moles	Partes en peso (g)
Poliéster A) del ejemplo 1	Según ejemplo 1	/	352.00
DMPA	PERSTORP	0.161	21.60
Acetona 1	VWR	/	197.50
TEA	Aldrich	0.197	20.00
IPDI	RHODIA	0.339	75.40
Acetona 2	VWR		93.00
Agua		/	600.00

20

Modo de operación detallado:



- 5 Sobre el poliéster A) fundido descrito en el ejemplo 1, entre 50 y 60°C, se introducen bajo agitación mecánica, acetona (porción 1: cerca de 197.5 g), después el DMPA y la TEA. El medio es mantenido enseguida a reflujo durante 45 minutos a alrededor de 54°C, después se introduce el IPDI rápidamente de una sola vez. La reacción de uretanización (formación de poliuretano) es seguida por IRTF (Infrarrojo con transformada de Fourier) hasta obtener una conversión de las funciones isocianato (NCO) del orden de 94% aproximadamente. La acetona (porción 2:93 g) es agregada enseguida al medio y después se introduce agua durante 10 minutos entre 35°C y 40°C. La acetona (y una parte del agua) es evaporada a continuación a presión atmosférica a 55-60°C y burbujeando nitrógeno hasta obtener un extracto seco final de 40% en peso aproximadamente. La dispersión de la resina de poliuretano (PUD) es filtrada inmediatamente sobre una membrana de 25 micrones.
- 10 Las características de la dispersión final se dan en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3: Características de la dispersión final

Características	Valor
IOH (mg KOH/g)	26
pH	8-9
Tamaño de partícula Malvern (nm)	70
Viscosidad Brookfield DVII+ a 25°C/100 rpm (mPa.s)	150

### 3) Resultados de rendimiento de los revestimientos

#### Desarrollo de la dureza con el tiempo

- 15 La evaluación de la dureza se realiza en películas obtenidas por aplicación sobre placa de vidrio de una capa de dispersión acuosa de resina del ejemplo 2 y de un espesor húmedo de 100 µm.

La prueba de dureza es según el método ISO 1522. Se trata de una dureza pendular (Persoz) realizado a 23°C y a 50% de humedad relativa. Los barnices son aplicados a 100 µm de espesor húmedo, después secado sobre una superficie perfectamente horizontal a 23°C y bajo una humedad relativa de 50% durante 24 horas antes de la primera medición.

20

Los resultados obtenidos se presentan bajo la forma de gráficas comparadas en las figuras 1 y 2 donde el rendimiento de la dispersión según la invención del ejemplo 2 se comparan con las de una dispersión comercial WorleeSol®E 150 W comercializada por Worlee que representa el estado de la técnica (secante y sin secante).

25 La figura 1 presenta el secado estrictamente comparativo, obtenido en las mismas condiciones de la prueba, sin adición de secante (tales como derivados de cobalto). La característica esencial del producto de la invención, que surge de esta comparación, es su capacidad para secarse físicamente y para endurecerse muy rápidamente en las primeras horas de aplicación. Según la gráfica de la figura 1, la dispersión de resina según el ejemplo 2 de la invención comparada con la WorleeSol®E 150 W se seca y endurece mucho más rápidamente y sobre todo más intensamente que el producto de referencia que representa el estado de la técnica. El producto según la invención alcanza más de 30 85% de su potencial de dureza solamente después de 1 hora de aplicación y sin adición de secante.

La figura 2 muestra de manera espectacular que la dispersión de resina según la invención del ejemplo 2, incluso siendo no secante, deja una novedad superior a la dispersión de resina comercial de referencia secada por cobalto (Additol® VXW 6206 comercializado por Cytec, agregado a 1.5% en peso de resinas secas).

35 Las otras ventajas son: el nivel más bajo de amarillamiento con el mismo nivel de rendimiento con o sin adición de secante.

## REIVINDICACIONES

1. Resina de poliuretano lineal o ramificada a base de poliéster graso, en particular a base de alquido, caracterizada porque se obtiene a partir de A): al menos un poliéster graso hidroxilado con:

5 - siendo el dicho poliéster A) el producto de reacción de a) un componente alcohólico con b) un componente ácido, componente ácido b) comprende b1) al menos un ácido graso, siendo escogido el dicho ácido graso entre b1.1) al menos un monoácido y/o poliácido graso oxidable, que comprende al menos una insaturación oxidable o b1.2) al menos un monoácido y/o poliácido graso no oxidable o b1.3) al menos una mezcla de ácidos grasos b1.1) y b1.2) comprendiendo el dicho compuesto b) además b2) colofonia y/o derivados de colofonia que portan al menos una función ácido carboxílico, representando la dicha colofonia y/o derivados b2) de 30 a 85%, y de preferencia de 35 a 10 75%, más preferiblemente de 40 a 75% y aún más preferiblemente de 45 a 75% en peso, con relación al peso total de A)

- opcionalmente, teniendo el dicho poliéster A) una longitud en aceite nula (0%) o entre 0 y 60%, de preferencia de 0 a 50%, más preferiblemente de 0 a 40%

15 - opcionalmente, teniendo el dicho poliéster A) una relación en peso de ácidos (monoácidos) grasos oxidables b1.1) con respecto a los ácidos grasos b1.1) + b1.2) globalmente, de 0 o superior a 0 y yendo hasta 1,

y con la dicha resina, siendo el producto de reacción del dicho poliéster polioliol A) con:

20 B) al menos un diol que porta una función ácido, escogida entre carboxílica, sulfónica, fosfónica o fosfínica, de preferencia carboxílica, sulfónica o fosfónica y más preferiblemente carboxílica, siendo la dicha función ácida eventualmente neutralizada parcialmente o totalmente bajo la forma de sal por una base débil, de preferencia escogida entre aminas y fosfinas

y

C) al menos un poliisocianato, de funcionalidad que va de 2 a 3, de preferencia diisocianato, más preferiblemente cicloalifático.

25 2. Resina según la reivindicación 1, caracterizada porque el dicho componente ácido b) comprende además dicho ácido graso b1), además de la dicha colofonia y/o además de los dichos derivados de colofonia b2), al menos un compuesto ácido b3) que tiene al menos una función ácido carboxílico, con eventualmente además, una función hidroxilo y una funcionalidad global de 2 a 3, siendo b3) cogido entre b3.1) poliácidos saturados y/o b3.2) poliácidos etilénicamente insaturados o b3.3) hidroxiácidos.

30 3. Resina según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el dicho compuesto ácido b1) es un poliácido graso no oxidable b1.2) y de preferencia comprende al menos un dímero  $C_{36}$  y/o al menos un trímero de  $C_{54}$  de ácido graso.

4. Resina según una de las reivindicación 1 a 3, caracterizada porque el dicho componente alcohólico a) comprende al menos un polioliol de funcionalidad que va de 2 a 10 y de preferencia de 2 a 6.

35 5. Resina según una de las reivindicación 1 a 4, caracterizada porque el dicho poliéster A) tiene un índice de ácido inferior a 10, un índice de OH superior a 25, de preferencia que va de 50 a 150 y una masa molecular media número  $M_n$  calculada, que va de 250 a 10000 y de preferencia de 250 a 6000 (g/mol).

6. Resina según una de las reivindicación 1 a 5, caracterizada porque el dicho ácido graso oxidable b1.1) es seleccionado entre los monoácidos grasos de origen vegetal o animal, de preferencia de  $C_{16}$  a  $C_{24}$ , con un índice de yodo medio que va de 100 a 200 mg  $I_2/g$ .

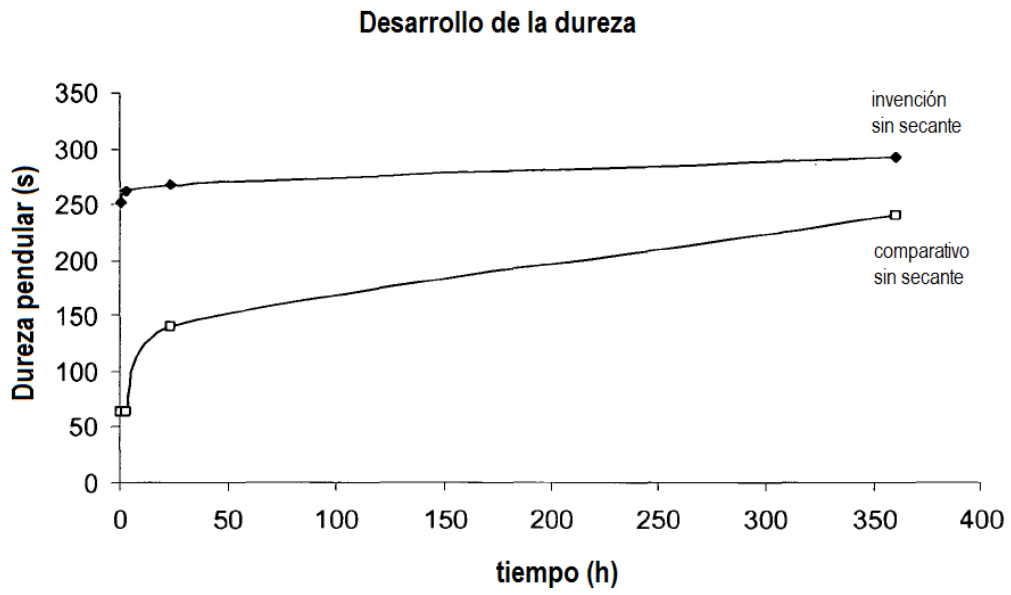
40 7. Resina según una de las reivindicación 1 a 6, caracterizada porque el dicho poliácido b1.2) comprende al menos un dímero de ácido graso de  $C_{36}$  y/o un trímero ácido graso de  $C_{54}$  en el que el dicho polioliol a) comprende el glicerol o al menos un oligómero de glicerol y/o el pentaeritritol y/o el dipentaeritritol y de preferencia el glicerol y/o el pentaeritritol.

8. Resina tal como se define según una de las reivindicación 1 a 7, caracterizada porque la dicha función ácida del dicho diol B) está bajo forma neutralizada (salificada) por una base débil seleccionada entre las aminas terciarias, en particular trialkilaminas o fosfinas y más preferencialmente aminas terciarias.

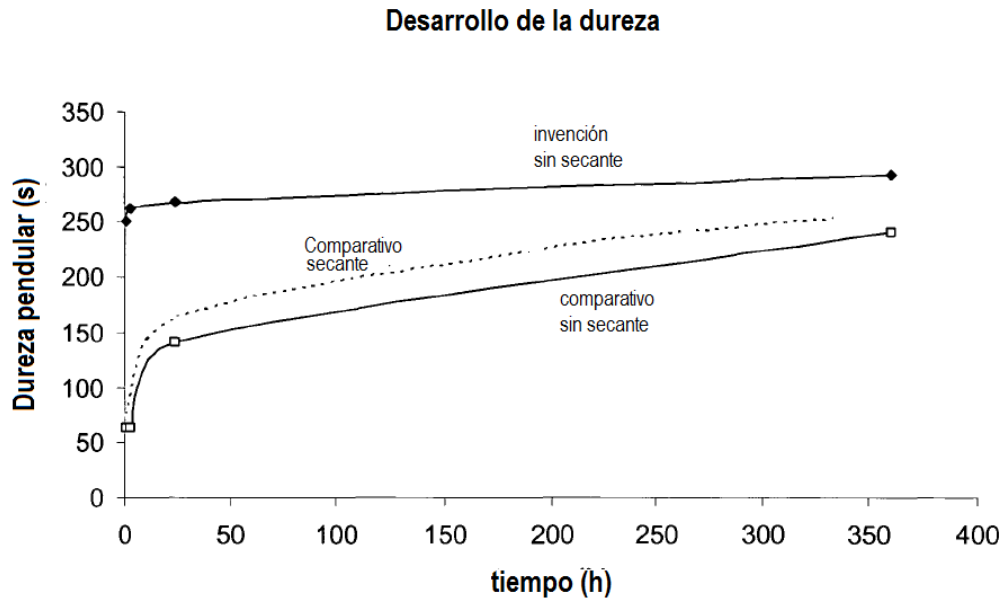
45 9. Resina según una de las reivindicación 1 a 8, caracterizada porque comprende grupos reactivos hidroxilo, de preferencia con un índice de OH de la dicha resina de poliuretano de al menos 10 más preferiblemente de al menos 20.

10. Composición del ligante orgánico, caracterizada porque comprende al menos una resina tal como la que se define según una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 5 11. Composición según la reivindicación 10, caracterizada porque además de la resina tal como se definió según una de las reivindicaciones 1 a 9, comprende al menos una segunda resina diferente de la primera, siendo seleccionada esta segunda resina entre las resinas de poliésteres a base de ácidos grasos, de preferencia entre resinas alquídicas modificadas.
- 10 12. Dispersión acuosa de resina, caracterizada porque comprende al menos una resina tal como la definida según una de las reivindicaciones 1 a 9 o al menos una composición de ligante tal como la definida según la reivindicación 10 u 11, de preferencia con la dicha función ácido del dicho diol B) neutralizada parcialmente o totalmente por una base débil, de preferencia escogida entre aminas, en particular aminas terciarias o fosfina, de preferencia aminas terciarias y en particular trialkil aminas.
- 15 13. Dispersión según la reivindicación 12, caracterizada porque tiene un extracto seco que va de 20 a 60% y de preferencia de 30 a 50% y un tamaño medio de partícula que va de 30 a 200 nm.
- 15 14. Dispersión según la reivindicación 12 o 13 caracterizada porque es ejemplo de todo solvente orgánico con una tasa correspondiente de VOC inferior a 5000 ppm, de preferencia inferior a 1000 ppm y más preferiblemente inferior a 500 ppm.
- 20 15. Dispersión acuosa de resina, caracterizada porque comprende una mezcla de al menos una primera dispersión acuosa de resina tal como se define según una de las reivindicaciones 12 a 14 con al menos una segunda dispersión de resina diferente de la primera, siendo seleccionada esta segunda dispersión de resina entre dispersiones de alquidos, eventualmente modificadas, dispersiones (o emulsiones acuosas) acrílicas (que comprenden estireno-acrílico) o dispersiones de otros polímeros y en particular dispersiones de poliuretano, de poliésteres saturados o insaturados.
- 25 16. Procedimiento de preparación de una resina tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 9 en el estado de dispersión acuosa, caracterizado porque comprende las etapas sucesivas siguientes:
- 25 i) preparación de un poliéster polioliol A) tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 9, por reacción de policondensación en masa en estado fundido de los dichos componentes alcohólico a) y ácido b), hasta la obtención de un índice de ácido inferior a 10,
- ii) disolución y dilución del dicho poliéster en un solvente volátil que tiene un punto de ebullición inferior a 150°C, de preferencia inferior a 100°C,
- 30 iii) reacción de poliadición en medio solvente del dicho poliéster A) tal como el obtenido en la etapa ii) por adición del dicho diol B) y del dicho poliisocianato, de preferencia diisocianato C), con neutralización parcial o completa de la dicha función ácida de B) por una base débil escogida entre aminas o fosfinas, de preferencia aminas, en particular aminas terciarias, pudiendo tener lugar la dicha neutralización previamente o posteriormente a la dicha poliadición,
- 35 iv) al final de la reacción de la etapa iii), dispersión en agua bajo agitación, de la solución de poliuretano, tal como la obtenida en la etapa iii), anterior
- v) eliminación del dicho solvente orgánico por evaporación o por arrastre de vapor o con un gas inerte.
- 40 17. Composición de revestimiento acuoso, caracterizada porque comprende como ligante al menos una resina tal como la definida según una de las reivindicaciones 1 a 9 o al menos una composición de ligante tal como la definida según la reivindicación 10 u 11 o al menos una dispersión acuosa tal como la definida según una de las reivindicaciones 12 a 15.
- 45 18. Composición de revestimiento según la reivindicación 17, caracterizada porque es reticulable y comprende al menos una dispersión de resina de poliuretano tal como la definida según la reivindicación 9 y al menos un agente reticulante que puede reaccionar con las funciones hidroxilo, de preferencia seleccionado entre: melamina, poliisocianato en bloque o no bloque, epoxi y silano.
- 45 19. Composición de revestimiento según la reivindicación 17 o 18, caracterizada porque el dicho revestimiento es seleccionado entre revestimientos acuosos: adhesivos, pinturas, tintes, primarios y barnices.
20. Composición de revestimiento según una de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizada porque se trata de revestimientos anticorrosión.

21. Revestimiento de sustrato, caracterizado porque es obtenido a partir de al menos una resina tal como la definida según una de las reivindicaciones 1 a 9 o de una composición de ligante tal como la definida según la reivindicación 10 u 11 o de al menos una dispersión acuosa tal como la definida según una de las reivindicaciones 12 a 15.



**Fig. 1:** Desarrollo comparativo de dureza en el tiempo de una dispersión según la invención y de uno según el estado de la técnica (WorleeSol<sup>®</sup> E 150 W: comparativo)



**Fig. 2:** Desarrollo comparativo de dureza en el tiempo de una dispersión según la invención (sin secante) con una dispersión comercial del estado de la técnica (WorleeSol E 150 W: comparativo secante y comparativo sin secante) con y sin secante (1,5% de Additol VXM 6206 de resina seca)