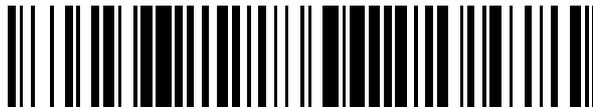


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 935**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08G 18/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2014 PCT/FR2014/052892**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15071600**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2014 E 14821697 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 3071617**

54 Título: **Composiciones reticulables de poliuretanos 2k con bajo nivel de COV**

30 Prioridad:

18.11.2013 FR 1361269

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

22.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PIERRE, AURÉLIE y
DELMAS, GRÉGORY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 709 935 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

Composiciones reticulables de poliuretanos 2k con bajo nivel de COV

5 La presente invención se refiere en primer lugar a una composición específica de resina de polioliol utilizable como componente reactivo con un poliisocianato en una composición reticulable de poliuretano, en particular una composición de revestimiento reticulable de dos componentes de poliuretano que tiene un bajo nivel de compuestos orgánicos volátiles, en particular < 250 g/L, a una viscosidad de aplicación tomada como referencia de 450 mPa.s a 25°C, sin ningún cambio significativo del nivel de comportamientos en las aplicaciones finales y se refiere igualmente a una composición reticulable de poliuretano, en particular un revestimiento que comprende dicha composición de resina e igualmente la utilización de dicha composición para dichos revestimientos de poliuretanos.

10 Dicha viscosidad de 450 mPa.s no es una limitación de la viscosidad de la composición de revestimiento, sino una viscosidad que sirve de referencia en la presente invención para determinar el nivel relacionado con los compuestos orgánicos volátiles (COV) como se define a continuación.

15 El término COV significa, según la presente invención, los compuestos orgánicos volátiles que cumplen los siguientes criterios para los fines de la presente invención: que tienen una temperatura de ebullición (TEb) a presión atmosférica < 250°C y se seleccionan entre los diluyentes inertes o no reactivos, es decir, (no reactivos) que no llevan ningún grupo capaz de reaccionar con un isocianato o entre los diluyentes monofuncionales reactivos que llevan un grupo capaz de reaccionar con un grupo isocianato.

20 Con el fin de anticipar la aplicación de regulaciones futuras cada vez más estrictas en términos de respeto por el medio ambiente y la salud, los niveles de compuestos orgánicos volátiles (COV) deben ser cada vez más bajos para las aplicaciones en medios disolventes orgánicos. Esta es la razón por la que el mercado de revestimientos industriales se centra cada vez más en nuevos desarrollos de formulaciones a base de disolventes (medio disolvente orgánico) con un extracto seco muy alto (o nivel de sólidos) que permiten responder a dichas exigencias. En el marco de la presente invención, se hace referencia en particular a composiciones de revestimientos que tienen un nivel de COV como se ha definido anteriormente, inferior a 250 g/L a una viscosidad de referencia de aplicación de 450 mPa.s a 25°C.

25 En Estados Unidos, este objetivo se puede lograr gracias a la utilización de acetona como disolvente de dilución, exenta de la regulación de COV en EE. UU. Sin embargo, considerando el mercado de revestimientos industriales de protección en un contexto internacional, debe tenerse en cuenta una solución global que pueda responder a todas las exigencias del mercado internacional, en particular del mercado europeo en el que las regulaciones son más estrictas en la definición de COV, por ejemplo, debiéndose incluir la acetona en la definición de los COV.

30 La disminución de los niveles de COV en las composiciones de revestimiento ha sido objeto de numerosas patentes durante varios años. Por ejemplo, el documento WO 01/38415 describe una composición para revestimiento de poliuretano con bajo nivel de COV y un buen nivel de comportamientos en la dureza inicial y la resistencia química para aplicación en el campo de vehículos. Sin embargo, las composiciones descritas tienen niveles de COV muy superiores a 250 g/L.

35 Igualmente, el documento EP 1178080 describe composiciones a base de resinas de poliols, pero con niveles de COV superiores a 250 g/L.

40 El documento US 6.015.871 describe una composición termoendurecible con un alto contenido de extracto seco a base de una resina de polioliol y presencia de diluyente reactivo para revestimientos que presentan una buena durabilidad, un alto nivel de brillo y una buena resistencia química con bajo nivel de COV. Sin embargo, dicho bajo nivel de COV descrito no tiene en cuenta el nivel de disolventes volátiles como la acetona y, por tanto, el nivel eficaz de COV de acuerdo con la definición dada anteriormente es mucho mayor que 250 g/L.

45 El documento WO 2007/020269 describe composiciones que comprenden un copolímero de poliacrilato-polioliol, un poliéster-polioliol y un reticulante de poliisocianato, y describe revestimientos reticulables de dos componentes de poliuretanos con bajo contenido de COV.

50 La composición de la presente invención, tal como se describe en las reivindicaciones, permite limitar la utilización de COV según la definición dada anteriormente, como la acetona, manteniendo mientras un nivel de comportamientos equivalentes al nivel de comportamientos de las formulaciones «con alto contenido de extracto seco estándar» que tienen un nivel de COV de aproximadamente 420 g/L. La invención se basa en la combinación selectiva de los 3 componentes esenciales: una resina acrílica de polioliol específica a base de disolvente (en un medio disolvente orgánico), un diluyente específico reactivo con relación al isocianato y un sistema catalítico para una reacción con un componente de poliisocianato, el cual se selecciona en particular específicamente. En ausencia de dicha combinación selectiva, no se puede alcanzar el nivel de COV deseado, ni las propiedades requeridas para el mercado de revestimientos industriales para protección.

55 La formulación de revestimientos que se basa en dicha composición de resina y en un poliisocianato seleccionado en particular específicamente tiene un nivel de COV, como se ha definido anteriormente, inferior a 250 g/L a una

viscosidad de referencia (de aplicación) de 450 mPa.s a 25°C y presenta comportamientos de aplicación de secado y desarrollo de dureza al menos equivalentes a los sistemas estándares llamados de «alto contenido de extracto seco» que tienen un nivel de compuestos orgánicos volátiles más elevado, que corresponden en particular (sistemas actuales de «alto contenido de extracto seco») a un nivel de COV de 420 g/L a la viscosidad de referencia (de aplicación). En efecto, la disminución del nivel de COV de una formulación se alcanza generalmente por la disminución de las masas moleculares de la resina, pero esto ocasiona el deterioro de las propiedades del revestimiento, como la velocidad de secado, el desarrollo de dureza, la resistencia química, la durabilidad y los comportamientos mecánicos. La dilución con diluyentes inertes volátiles (TEb < 250°C bajo presión atmosférica) aumenta el nivel de COV y los riesgos para el medio ambiente y la salud. Por otra parte, la utilización de diluyentes monofuncionales reactivos respecto a los isocianatos y compuestos volátiles, por ejemplo monoalcoholes ligeros, a pesar de la posibilidad de disminución de la viscosidad de la formulación y la posibilidad de reacción con el isocianato, en primer lugar no reduce el riesgo para el medio ambiente y la salud (al ser volátiles) y, sobre todo, deteriora los comportamientos mecánicos al disminuir el grado de reticulación (agente de bloqueo frente a poliisocianatos) y presenta además como efecto negativo el consumo excesivo de poliisocianatos. La presente invención, debido a la limitación de estos diluyentes volátiles y la elección específica de los componentes de la composición de resina y de poliisocianato de la composición reticulable, permite remediar los inconvenientes de las soluciones del estado de la técnica con un compromiso muy bueno al obtener una composición de revestimiento industrial de protección, con un nivel de COV muy bajo y al mismo tiempo con un nivel de comportamiento al menos equivalente al de los sistemas actualmente conocidos con un nivel de COV más alto y, por tanto, sin afectación significativa de los comportamientos de aplicación finales.

Más particularmente, la presente invención permite según un modo particular mejorar la duración de la vida útil («*pot life*») de la composición de revestimiento. Dado que el catalizador está presente en la composición, permite acelerar la reacción y aumentar por tanto la velocidad de reticulación durante la aplicación y por tanto la velocidad de secado. Sin embargo, reduce al mismo tiempo la duración de la vida útil de la composición reticulable en particular del revestimiento y, más particularmente, del barniz, el tinte de pintura o la tinta. Incluso más particularmente, la presente invención permite igualmente por una encapsulación, en particular nanoencapsulación del catalizador de uretanización, aumentar la duración de la vida útil. El principio de la encapsulación del catalizador consiste en envolver (atrapar) el catalizador en nanocápsulas que están presentes en la composición de revestimiento con dicha composición de resina de polioli. Estas permiten así según este modo particular, enmascarar (bloquear) la actividad del catalizador durante la formulación y, por tanto, no catalizar en un recipiente la reacción de la resina de polioli y de dicho diluyente reactivo con los poliisocianatos, liberando a continuación dichas nanocápsulas dicho catalizador, por ejemplo, por rotura durante el paso de la formulación por la boquilla de la pistola de aplicación, especialmente con fuerte cizallamiento. De este modo, se conservan las propiedades de secado y se prolonga la duración de la vida útil. Para hacer esto, las nanocápsulas deben presentar una estructura y un tamaño de partículas que permitan una buena estabilidad en el cizallamiento durante las etapas de preparación de la resina y de la formulación, pero en principio una baja resistencia al cizallamiento más elevado de la pistola de aplicación. Además, la nanocápsula no debe ser permeable para evitar la difusión del catalizador durante el tiempo de almacenamiento de la resina, sino también de la formulación. Por tanto, esta variante particular de la invención permite además mejorar la duración de la vida útil de la formulación y, por tanto, ajustarla a las condiciones de aplicación final.

La presente invención abarca en primer lugar una composición específica de resina de polioli a base de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, en particular resina de polioli acrílico, que permite la utilización de una composición reticulable de poliuretano de bajo nivel de COV y < 250 g/L.

A continuación, la invención se refiere a una composición reticulable a base de dicha composición de resina y un poliisocianato.

Otro objeto de la invención se refiere a una composición de revestimiento a base de dicha composición de resina y más específicamente a base de dicha composición reticulable.

Igualmente, forma parte de la invención la utilización de dicha composición de resina como componente reactivo con un poliisocianato, para revestimientos de poliuretanos de dos componentes (2k) con bajo nivel de COV y < 250 g/L.

Finalmente, la invención abarca igualmente el producto acabado, poliuretano reticulado en particular en forma de revestimiento, resultante de dicha utilización.

Por tanto, el primer objeto de la presente invención se refiere a una composición de resina de polioli, en particular apta para reaccionar con un isocianato, cuya composición de resina comprende los siguientes componentes:

- a) al menos una resina de polioli, en particular acrílico, obtenida por polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende: a1) al menos un monómero etilénicamente insaturado hidroxilado, acrílico o un monómero precursor de una unidad hidroxilada, modificado químicamente durante dicha polimerización o después, y a2) al menos un monómero etilénicamente insaturado, en particular acrílico, de estructura cicloalifática y dicha resina a) que tiene las siguientes características:

ES 2 709 935 T3

- un índice de OH que varía de 50 a 200, preferiblemente de 50 a 175 mg de KOH/g (g significa en la presente memoria g de resina seca),
 - un índice de acidez < 10 y más preferiblemente < 5 mg de KOH/g
 - Tg, calculada según Fox, superior a 25°C, preferiblemente de 30 a 90°C
- 5
- Mn que va desde 1000 hasta 4000, medida por GPC,
- b) al menos un diluyente reactivo que lleva por molécula al menos dos grupos, preferiblemente de 2 a 4, más preferiblemente de 2 a 3 grupos capaces de reaccionar con un grupo isocianato,
- c) al menos un catalizador de reacción de uretanización, eventualmente en presencia de un cocatalizador, estando en particular c) nanoencapsulado, preferiblemente estando c) exento de estaño,
- 10 d) opcionalmente, al menos un diluyente con un punto de ebullición (pt Eb) inferior a 250°C a presión atmosférica que se elige entre diluyentes inertes o no reactivos (es decir, que no llevan ningún grupo que pueda reaccionar con un isocianato) o entre diluyentes monofuncionales reactivos portadores de un grupo capaz de reaccionar con un grupo isocianato, siendo en particular dicho diluyente d) el disolvente residual de polimerización de dicha resina a), y
- 15 e) opcionalmente, al menos un aditivo entre: anti-UV, antioxidante, prolongador de la duración de la vida útil, aditivo de conductividad o inhibidor de la corrosión,

teniendo dicha composición un nivel de compuesto d) correspondiente al nivel de compuestos orgánicos volátiles (COV) inferior a 300 g/L a 450 mPa.s a 25°C.

20 La Mn (masa molecular media numérica) como las otras masas moleculares citadas se dan en g/mol (o daltones). El índice de OH o el índice de acidez en mg de KOH/g se dan con relación a la resina seca (por g de resina seca).

La Mn de dicha resina a) se mide por GPC (o SEC) en THF en equivalentes de poliestireno, utilizado como patrón.

Preferiblemente, la proporción en peso de dicho monómero de estructura cicloalifática a2) es al menos 5% e inferior a 80% en peso con relación al peso total de los monómeros de dicha resina a).

25 En particular, dicho diluyente reactivo b) tiene una Tg medida por DSC y más exactamente a 10°C/min después de 2 pases, inferior a -50°C, preferiblemente que va de -100 a menos de -50°C y más preferiblemente de -90°C a menos de -50°C.

Más particularmente, dicho diluyente b) está presente en un nivel tal que la relación en % en peso $b/(a+b+c+d+e)$ varía hasta el 60%, preferiblemente hasta el 50%, más preferiblemente del 5 al 50%, siendo la suma de $a)+b)+c)+d)+e)$ igual a 100%. Más particularmente, dicho diluyente reactivo b) tiene una masa molecular que no excede de 1000 y una funcionalidad media (numérica) que varía de 2 a menos de 4, preferiblemente de 2 a 3 y más preferiblemente entre 2 y 2,75. Dicha masa molecular de dicho diluyente b) corresponde bien a la masa molar calculable a partir de una fórmula (bruta) precisa o a la masa equivalente y a la funcionalidad conocidas, o bien medida por GPC (o SEC) en THF y expresada en equivalentes de poliestireno, y en este caso corresponde a la masa molecular media numérica Mn, como por ejemplo la medida en el caso de dicha resina de polioliol, en particular acrílica a).

30

35

Dicha resina de polioliol, en particular la resina acrílica a), es más particularmente un copolímero derivado de la polimerización por radicales en un diluyente d) de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, que comprende además de a1) y a2), tales como se definieron anteriormente, a3) al menos un comonómero seleccionado entre los otros monómeros etilénicamente insaturados, en particular entre los monómeros (met)acrílicos y/o monómeros vinílicos, siendo preferiblemente dicha mezcla de monómeros a base de monómeros (met)acrílicos. El término «polioliol acrílico» significa que comprende al menos un monómero «acrílico», significando «acrílico» tanto acrilatos como metacrilatos o sus mezclas.

40

Como monómeros a1), se pueden mencionar: (met)acrilatos de hidroxialquilo, siendo alquilo de C₁ a C₄, eventualmente alcoxilados, tales como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxioxietilo, metacrilato de hidroxipropilo y acrilato de hidroxibutilo.

45

Como monómeros precursores de unidad hidroxilada se pueden citar por ejemplo monómeros carboxilados, tales como ácidos (met)acrílico, maleico, fumárico, itacónico, tetrahidroftálico, modificados, bien durante la polimerización o bien después de la polimerización, por un compuesto monoepoxidado, formando como unidad hidroxilada un hidroxí-éster, estando el hidroxí en la posición alfa de dicho éster. De manera similar, dicho monómero precursor puede ser un monómero epoxidado, con modificación de dicho epoxi durante la polimerización o después de la reacción con un monoácido y dando como una unidad hidroxilada en dicha resina de polioliol una unidad análoga de hidroxí-éster. Igualmente, los monómeros precursores pueden ser monómeros que tienen una función amina que

50

puede reaccionar de manera análoga con un compuesto monoepoxidado para dar como unidad hidroxilada un hidroxi aducto de amina sobre dicho epoxi.

Como monómeros adecuados a2), se pueden citar: (met)acrilatos de norbornilo, isobornilo, isoforilo, ciclohexilo, dicitropentadienilo o decahidronaftalenilo.

- 5 Como monómeros adecuados a3), se pueden citar: ésteres (met)acrílicos derivados de un alcohol alifático de C₁ a C₁₈, preferiblemente de C₁ a C₁₂, monómeros vinílicos, preferiblemente ésteres de C₁ a C₁₈ de alcohol vinílico.

En la composición de resina según la invención, dicha resina de poliol a) está presente preferiblemente en un nivel tal que la relación en peso $a/(a+b+c+d+e)$ varía de 40 a 90% y preferiblemente de 50 a 90%, siendo la suma de $a)+b)+c)+d)+e)$ igual a 100%.

- 10 Dicho diluyente reactivo b) se puede seleccionar entre:

b1) alcanos-poliololes o alcanos-poliaminas de cadena lineal o ramificada, alcoxilados o no alcoxilados, que tienen preferiblemente una longitud de cadena de C₂ a C₅₄, más preferiblemente poliololes de C₁₂ a C₅₄

b2) poliololes derivados de aceites naturales o derivados de los ácidos grasos correspondientes, en particular con una longitud de cadena que va de C₁₂ a C₅₄

- 15 b3) oligoéteres-poliololes u oligoiminas-poliaminas

b4) oligoésteres-poliololes, en particular a base de caprolactona o éster glicídico del ácido neodecanoico, en particular conocido con el nombre comercial Cardura® E10 vendido por Momentive

b5) oligouretano-poliololes

b6) polioxazolidinas, en particular bisoxazolidinas

- 20 eligiéndose preferiblemente el diluyente b) entre b2) y/o b3) y/o b6).

En cuanto a dicho catalizador c), se puede elegir entre:

c1) sales metálicas o complejos metálicos a base de metales elegidos entre: Bi, Ti, Zn, Zr, Sn, preferiblemente Bi, Ti, Zn, Zr

c2) aminas terciarias

- 25 eligiéndose preferiblemente c) entre c1) sales o complejos metálicos de Ti o Zr y entre c2) aminas terciarias.

En cuanto a dicho diluyente d), se puede elegir entre:

d1) monoésteres de ácidos de C₂-C₄ con alcoholes (lineales o ramificados), en particular acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isoamilo, acetato de pentilo, 3-etoxipropionato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo

- 30 d2) diésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes de C₁-C₄, en particular ésteres de ácidos adípico, glutárico y succínico con metanol, etanol, (iso)propanol, (iso)butanol

d3) cetonas, en particular acetona, butanona, metiletilcetona, metilamilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, isoforona

d4) disolventes aromáticos, en particular cortes pesados o ligeros de petróleo que tienen intervalos de punto de ebullición respectivos de 180 – 215°C y de 150 – 180°C, tolueno y xileno y sus isómeros

- 35 d5) otros disolventes alifáticos, tales como los alcanos de al menos C₆, como hexano, heptano u octano

d6) disolventes mixtos, es decir, que contienen heteroátomos en particular, dimetilsulfóxido (DMSO), N-etilpirrolidona (NEP), tetrahidrofurano (THF)

- 40 d7) alcoholes monofuncionales de punto de ebullición < 250°C, en particular butanol, propanol, isopropanol, monoésteres de dioles de C₂ a C₄ con un alcohol de C₁ a C₄, tal como 2-butoxietanol, no estando presentes dichos alcoholes d7) más que en forma de mezcla con al menos otro diluyente d) y no representando más del 10%, preferiblemente no más del 5% del total en peso de d)

d8) una mezcla binaria o ternaria de dichos disolventes antes citados, d1) a d7), en condiciones de compatibilidad entre dichos disolventes y también entre dichas mezclas de disolventes y los otros componentes de dicha composición de resina.

La compatibilidad entre los diluyentes d), tal como se ha descrito anteriormente, significa la ausencia de desmezclamiento a la temperatura ambiente que corresponde a la temperatura de utilización.

5 La resina de polioliol a) se puede caracterizar igualmente por una viscosidad de 500 a 5000 mPa.s a 25°C para una proporción en peso de dicha resina a) de 70 (±1) % respecto a la resina total + disolvente, siendo preferiblemente dicho disolvente, tal como se ha definido según d), en particular según d1) y más particularmente acetato de butilo.

El segundo objeto de la invención se refiere a una composición reticulable de poliuretano, cuya composición reticulable comprende:

A) al menos una composición de resina de polioliol como se ha definido anteriormente según la invención, como componente reactivo con un poliisocianato B), tal como se define a continuación

10 B) al menos un poliisocianato de funcionalidad (media numérica) en grupos NCO de al menos 2, preferiblemente superior a 2, más preferiblemente entre 2 y 4, estando dicho poliisocianato opcionalmente bloqueado y/o encapsulado

15 y preferiblemente siendo las proporciones entre A) y B) tales que la relación entre el número total f de funciones reactivas OH de a) y las funciones de b) reactivas con NCO y el número total de funciones isocianato NCO (f/NCO) varía de 0,8 a 1,3, preferiblemente de 0,9 a 1,1.

La funcionalidad media numérica es en particular válida si se trata de una mezcla de prepolímeros de poliisocianatos.

20 Un poliisocianato bloqueado significa un isocianato cuyas funciones NCO están bloqueadas por un agente bloqueante lábil, en las condiciones de aplicación o de uso final de la composición. Como ejemplo de agente bloqueante adecuado, se puede citar la metiletilcetona-oxima.

25 Un poliisocianato encapsulado significa que está contenido en microcápsulas y preferiblemente nanocápsulas solubles progresivamente en el medio disolvente de la composición reticulable y que libera así progresivamente dicho poliisocianato, permitiendo por tanto el control de la duración de la vida útil en función del uso final. Las nanocápsulas que contienen dicho poliisocianato pueden igualmente romperse por cizallamiento mecánico de la pared, por ejemplo durante la aplicación de dicha composición por medios que generan un fuerte cizallamiento, como por ejemplo durante la aplicación por proyección con pistola. Las técnicas de microencapsulación y en particular la preparación de componentes reactivos o no reactivos microencapsulados son muy conocidas por los expertos en la técnica en las diversas formulaciones reactivas o no reactivas. Por ejemplo, el documento *Macromolecules* 2008, 41, 9650-9655 describe la encapsulación de poliisocianatos, en particular para su uso en polímeros autocicatrizantes.

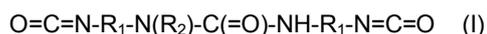
La composición reticulable según la invención tiene en particular un nivel de compuestos d) correspondiente al nivel de compuestos orgánicos volátiles (COV) como se define según la invención, que es inferior a 250 g/L.

35 Siempre en cuanto a dicha composición reticulable, dicho poliisocianato B) se puede seleccionar entre poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, en particular modificados con alofanato. Modificado con alofanato significa en la presente memoria que comprende al menos un grupo alofanato. El alofanato resulta de hecho de la reacción de un isocianato con un uretano, obtenido por reacción entre un alcohol y un isocianato, conduciendo así al injerto de dicho isocianato en dicho uretano en forma de alofanato por reacción con un grupo NH de dicho uretano.

Dicho poliisocianato puede comprender según una variante un ciclo de isocianurato.

40 Según un modo particular, dicho poliisocianato es de estructura alifática y puede ser, entre otros, un poliisocianato modificado con alofanato.

Más particularmente, dicho poliisocianato B) es un poliisocianato modificado con alofanato, con una estructura según la fórmula general (I) siguiente:



con

45 R₁: alquileo o cicloalquileo de C₆, preferiblemente alquileo de C₆

R₂: -C(=O)-OR₃, siendo R₃ el residuo de un alcohol de C₆ a C₃₆, preferiblemente alcohol graso de C₁₂ a C₃₆.

Según otra posibilidad, dicho poliisocianato es de estructura cicloalifática.

50 El tercer objeto de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende al menos una composición reticulable de poliuretano, tal como se ha definido antes según la invención. Preferiblemente, dicha composición es una composición de revestimiento de protección o decoración. Más particularmente preferida, esta

5 composición es una composición de pinturas, barnices, tintes o tintas. Dicha composición de revestimiento puede comprender, además de dicha composición reticulable, pigmentos que pueden ser orgánicos o inorgánicos, cargas minerales, en particular CaCO_3 , BaSO_4 , sílice, alúmina, talco o aditivos reológicos, agentes humectantes, dispersantes, agentes de superficie, agentes anti-UV y en este caso, además de los (agentes anti-UV) presentes con dicha composición de resina de polioliol o antioxidantes, inhibidores de la corrosión, absorbentes de la humedad, tal como los alcoxisilanos, o agentes antiespumantes.

Según una variante particularmente preferida, dicha composición de revestimiento según la invención se refiere a revestimientos anticorrosivos para metales.

10 Otro objeto de la presente invención se refiere a la utilización de una composición, tal como se ha definido anteriormente según la invención, como componente reactivo con un poliisocianato, en composiciones reticulables de revestimientos de poliuretanos, con un nivel de COV, como se ha definido anteriormente y según la invención, de dicha composición de revestimiento inferior a 250 g/L. Según una preferencia particular, dicha utilización es para revestimientos de protección o de decoración de sustratos. Dichos sustratos se pueden elegir entre: metal, vidrio, yeso, hormigón, material compuesto, plástico, madera, incluyendo aglomerados, cartón, betún, fibras o materiales textiles.

15 Los sustratos abarcan entre otros una utilización para la protección de un plateado (capa o revestimiento fino de plata) soportado por vidrio en el caso de un espejo plateado o por otro soporte plateado por las mismas razones de protección, en particular anticorrosión (prevención de la oxidación) de la plata.

20 Finalmente, la invención abarca igualmente un producto acabado que es en particular un poliuretano reticulado, más particularmente en forma de un revestimiento, que resulta de la utilización de una composición de resina de polioliol o de una composición reticulable, tales como se han definido anteriormente según la invención, o de una composición de revestimiento, tal como se ha definido anteriormente según la invención.

El siguiente ejemplo se presenta a modo de ilustración de la presente invención, sin ninguna limitación de su cobertura.

25 Parte experimental

1) Materias primas utilizadas y origen: véase la tabla 1

Tabla 1: Lista de materias primas utilizadas

Nombre químico o nombre comercial del producto	Nombre abreviado utilizado en la descripción	Proveedor	Función en la composición de la resina
Estireno	STY	Total	Monómero a3) del polioliol a)
Acrilato de butilo	ABu	Arkema	Monómero a3) del polioliol a)
Metacrilato de isobornilo	MAISOBOR	Evonik	Monómero a2) del polioliol a)
Metacrilato de hidroxipropilo	HPMA	Evonik	Monómero a1) del polioliol a)
Ácido metacrílico	AMA	Arkema	Monómero a3) del polioliol a)
Luperox® Di	DTBP	Arkema	Generador de radicales
Acetato de butilo	-	Brenntag	Diluyente d1)
Polycin® D-290	-	Vertellus	Diluyente reactivo b2)
TIB KAT 218	DBTDL	TIB Chemicals	Catalizador c1)
Tolonate® HDT-LV2	-	Vencorex	Reticulante de poliisocianato con ciclo de isocianurato (trímero HMDI) con % en peso de NCO = 23

Las características de Polycin® D290, polioliol derivado de aceite de ricino, se dan en la tabla 2 siguiente.

30 Tabla 2: Características del diluyente reactivo Polycin® D-290

Características	Polycin® D-290
Proporción de sólidos (%)	100
Funcionalidad OH	2
Peso equivalente (g)	193
Masa molecular (g/mol)*	386
Tg (°C)**	-73

* obtenido por cálculo a partir de datos de la ficha técnica comercial

** medida por DSC

2) Preparación de la resina acrílica de polioliol

Ejemplo 1a según la invención

- 5 En un reactor de 2000 mL, capaz de funcionar bajo presión, se introduce acetato de butilo (240 g), después de inertización del medio con dinitrógeno. El medio de reacción se lleva a 170°C. La presión en el interior del reactor es aproximadamente 2 bares absolutos. Paralelamente, se mezclan 491 g de estireno, 264 g de acrilato de butilo, 315 g de metacrilato de hidroxipropilo, 120 g de metacrilato de isobornilo y 9,4 g de ácido metacrílico. Se prepara igualmente una solución de peróxido de ditiocbutilo (59,5 g) en acetato de butilo (139 g). Estas dos preparaciones se introducen entonces en paralelo en el reactor durante un período de 6 horas, manteniéndose la temperatura a 170°C durante toda la adición. Al final de estas adiciones, las tuberías de introducción de los monómeros y del iniciador se enjuagan con aproximadamente 42 g de acetato de butilo. El medio se mantiene a la misma temperatura durante 1 hora, antes de ser enfriado hasta la temperatura ambiente. El extracto seco final de la resina (% en peso de sólidos) medido según el método ISO 3251 (exactamente, 1 g de solución de resina) se introduce y se extiende correctamente en un cuenco de aluminio y este se coloca a continuación en una estufa a 125°C y se seca durante 1 hora, siendo el extracto seco el % del peso seco así obtenido con relación al peso inicial de la solución de resina entonces del 73,2% y su viscosidad correspondiente a este extracto seco, medida a 25°C según la norma ISO 3219, de 2440 mPa.s.

Tabla 3: Composición en monómeros y características de la resina acrílica del polioliol a) de la invención

Composición (% en peso)	Ejemplo 1a) de la invención
STY	40,9
ABu	22,0
HPMA	26,3
MAISOBOR	10,0
AMA	0,8
Características	
Extracto seco (%)	73,2
Viscosidad (mPa.s)	2440
Funcionalidad de hidroxilo calculada (mg de KOH/g)	102
Índice de acidez (mg de KOH/g)	8,2
Tg Fox (°C)	49
Mn (g/mol)	1960
Mw (g/mol)	3560

20

3) Preparación de la composición de resina de polioliol

Modo operatorio y composiciones preparadas y características. Véase la tabla 3.

Ejemplo 1b según la invención

- 5 Se introducen en un mezclador 38,9 g de resina acrílica de polioliol del ejemplo 1a de la invención. Se añaden 5,10 g de acetato de butilo para dilución y luego 9,49 g de Polycin® D-290. El conjunto se mezcla durante 10 minutos. Luego se introducen 0,114 g de DBTDL (1,14 g de una solución al 10% en acetato de butilo).

Tabla 4: Composición de polioliol, ejemplo 1b según la invención

	Ejemplo 1b
Ejemplo 1a (g)	38,9
Polycin® D-290 (g)	9,49
Acetato de butilo (g)	5,10
Catalizador (DBTDL): Solución diluida al 10% en acetato de butilo	1,14

4) Preparación de la formulación de barniz reticulable para revestimiento

Ejemplo 1c según la invención

- 10 La formulación del Ejemplo 1c se realiza mezclando, con agitación (dispersador) entre 1000 - 1200 rpm a 23°C en un recipiente metálico, la cantidad requerida de la resina del ejemplo 1b con la cantidad requerida de Tolonate® HDT-LV2 (véase la tabla 5). La agitación se mantiene durante 2 minutos.

Tabla 5: Formulación de barniz reticulable para revestimiento y características

	Formulación del ejemplo 1c
Ejemplo 1b (g)	54,63
Tolonate® HDT-LV2 (g)	17,84
Características	
Viscosidad (mPa.s) a 25°C	304
CAP 1000 (aguja n°3)	
Densidad (g/mL)	1,01
Extracto seco calculado (%)	77,0
COV calculado (g/L)	232

- 15 El extracto seco calculado corresponde a la proporción de sólidos (es decir: 100 - % en peso de compuestos volátiles según d)).

5) Ensayos utilizados para evaluar las características de la composición o los comportamientos del revestimiento.

- 20 5.1) Medición de la viscosidad según el método ISO 3219

La viscosidad de las resinas disueltas se mide utilizando un Brookfield LVDV-I+, con ayuda del cuerpo móvil S34, a 25°C.

- 5.2) Medición del índice de acidez de la resina de polioliol acrílico según el método ISO 2114

El índice de acidez se mide valorando una muestra de resina o de composición, de masa determinada, solubilizada en una mezcla de xileno/propan-2-ol y a la que se han añadido unas gotas de fenolftaleína, un indicador coloreado que permite la identificación del punto equivalente. La solución de valoración utilizada es una solución de potasa alcohólica 0,1 M. El índice de acidez (IA) se expresa en mg de KOH/g de resina seca y se obtiene de la siguiente manera:

5

$$IA = \frac{C \times V_{eq} \times 56,1}{m \times ES} \times 100$$

donde C es la concentración de la solución de potasa en mol/L

V_{eq} es el volumen de solución de valoración vertida en la equivalencia en mL

10 56,1 es la masa molecular de la potasa en g/mol

m es la masa de la muestra de resina o de composición en g

ES es el extracto seco o la proporción de resina en % en peso respecto a la solución de resina a) tal como se obtiene según el ejemplo 1a.

15 5.3) Funcionalidad de grupos hidroxilo (o índice de hidroxilo) de la resina acrílica de polioliol a), expresada en mg de KOH/g de resina seca

Se obtiene por cálculo a partir del balance de materia de las funciones hidroxilo incorporadas con el monómero portador de dicha función respecto al peso del conjunto de monómeros que constituyen dicha resina de polioliol a).

5.4) Medición de la Tg

20 La Tg del diluyente b) se mide por análisis DSC que se realiza en un equipo DSC1 Mettler Toledo, con una programación de temperatura de 10°C/min, con un barrido de -130°C a 0°C (barrido con nitrógeno). Los valores de Tg retenidos son los del segundo pase.

Por el contrario, la Tg de la resina acrílica de polioliol a) se calcula por la ley de Fox:

$$\frac{1}{Tg} = \sum_i \frac{w_i}{Tg_i}$$

donde Tg y Tg_i se expresan en °K

25 i se refiere al monómero i, w_i es su fracción en masa (en peso) en el copolímero y Tg_i es la Tg del homopolímero del monómero i. La suma de w_i es igual a 1.

Tabla 6: Tg utilizadas en la ley de Fox para los homopolímeros de los monómeros componentes

Monómeros	Tg Fox (°C)
STY	100
ABu	-54
HPMA	72
MAISOBOR	170
AMA	228

30 5.5) Medición de las masas moleculares de la resina acrílica de polioliol a)

Se obtienen por análisis por cromatografía de exclusión estérica (SEC o GPC) en THF. Las condiciones de análisis utilizadas son las siguientes:

- Columnas de «bajas masas» (2 columnas mixtas D + 1 columna de 100 Å + 1 columna de 50 Å)

ES 2 709 935 T3

- Caudal de la fase móvil (THF): 1 mL/min, T°: 35°C, detección RI

- Calibración: patrones PS (Mw: 371.100, 230.900, 96.000, 51.150, 21.810, 10.440, 4910, 3180, 1280, 580, 162 g.mol⁻¹).

5.6) Ensayo de secado libre de polvo según el método ISO 1517

5 El principio es el siguiente: con ayuda de finas bolas de vidrio calibradas (granulometría 125/250 µm), se determina el momento a partir del cual ya no permanecen pegadas al soporte recubierto con pintura o barniz. El soporte recubierto con pintura o barniz se coloca en una sala climatizada (50% HR / 23°C). Después de un período de tiempo al cabo del cual se considera que el revestimiento ha reaccionado suficientemente, se retira una espátula de 10 cm de alto. Después de 10 segundos, se inclina 20° el soporte y se retiran las bolas de vidrio con ayuda de un pincel fino. Si no se quedan pegadas, se considera la pintura seca «libre de polvo» a la duración de secado correspondiente después de la aplicación. En el caso contrario, se realiza otro ensayo unos minutos más tarde y así sucesivamente hasta que no se quede pegada ninguna bola a la superficie del revestimiento para registrar la duración de secado libre de polvo.

15 5.7) Ensayo de dureza según el método ISO 1522

Se trata de una dureza Persoz realizada a 23°C y a 50% de humedad relativa. Los barnices se aplican sobre acero tipo QD36 (Q-Panel) y luego se dejan en las condiciones descritas anteriormente (23°C y 50% de humedad relativa) durante un período de 7 días. Las mediciones se realizan después de 1 día, 3 días y 7 días de secado.

5.8) Cálculo de los COV

20 El nivel de COV es el nivel en g/L de los compuestos orgánicos volátiles como ya se ha definido en la descripción y es igual al % en peso de dichos compuestos volátiles de acuerdo con la definición del diluyente d) multiplicado por la densidad (en g/mL) de la composición en cuestión y por un factor de 10.

5.9) Aplicación

25 La formulación del ejemplo 1c se aplica a un soporte de acero tipo QD46 (Q-Panel) con un aplicador *Barecoater* (velocidad 3 = 20 mm/s) con el fin de obtener un espesor seco controlado de 40 ± 5 µm. El barniz aplicado de este modo se acondiciona a una temperatura de 23° C bajo una humedad relativa (HR) controlada del 50%.

6) Evaluación de los comportamientos y resultados por la formulación ensayada.

Tabla 7: Comportamientos de aplicación de la composición reticulable de revestimiento del ejemplo 1c

	Propiedades del revestimiento del ejemplo 1c
Espesor de la película sobre acero QD46 (µm)	41 ± 1
Secado libre de polvo (min)	95
Dureza Persoz a las 24 h (s)	89
Dureza Persoz a los 3 días (s)	151
Dureza Persoz a los 7 días (s)	177

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de polioliol, en particular apta para reaccionar con un isocianato, caracterizada por que comprende los siguientes componentes:

- 5 a) al menos una resina de polioliol, en particular acrílico, obtenida por polimerización de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que comprende: a1) al menos un monómero etilénicamente insaturado hidroxilado, en particular acrílico, o un monómero precursor de una unidad hidroxilada, modificado químicamente durante dicha polimerización o después, y a2) al menos un monómero etilénicamente insaturado acrílico, de estructura cicloalifática y dicha resina a) que tiene las siguientes características:
- un índice de OH que varía de 50 a 200, preferiblemente de 50 a 175 mg de KOH/g,
 - 10 - un índice de acidez < 10 y más preferiblemente < 5 mg de KOH/g
 - Tg calculada según Fox superior a 25°C, preferiblemente de 30 a 90°C
 - Mn que va desde 1000 hasta 4000, medida por GPC,
- b) al menos un diluyente reactivo que lleva por molécula al menos dos grupos, preferiblemente de 2 a 4, más preferiblemente de 2 a 3 grupos, capaces de reaccionar con un grupo isocianato,
- 15 c) al menos un catalizador de reacción de uretanización, eventualmente en presencia de un cocatalizador, estando en particular c) nanoencapsulado, preferiblemente estando c) exento de estaño,
- d) opcionalmente, al menos un diluyente con un punto de ebullición (pt Eb) inferior a 250°C que se elige entre diluyentes inertes o no reactivos (es decir, que no llevan ningún grupo que pueda reaccionar con un isocianato) o entre diluyentes monofuncionales reactivos portadores de un grupo capaz de reaccionar con un grupo isocianato, siendo en particular dicho diluyente d) el disolvente residual de polimerización de dicha resina a),
- 20 e) opcionalmente, al menos un aditivo entre: anti-UV, antioxidante, prolongador de la duración de la vida útil («*pot life*»), aditivo de conductividad, inhibidor de la corrosión,
- 25 teniendo dicha composición un nivel de compuesto d) correspondiente al nivel de compuestos orgánicos volátiles (COV) inferior a 300 g/L a 450 mPa.s a 25°C.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el nivel en peso de dicho monómero a2) de estructura cicloalifática es al menos 5% e inferior al 80% en peso respecto al peso total de los monómeros de dicha resina a).

30 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que dicho diluyente b) tiene una Tg medida por DSC (a 10°C/min después de 2 pases) inferior a -50°C y preferiblemente que va de -100°C a menos de -50°C, más preferiblemente de -90 a menos de -50°C.

35 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dicho diluyente b) está presente en un nivel tal que la relación en % en peso de $b/(a+b+c+d+e)$ varía hasta 60%, preferiblemente hasta 50%, más preferiblemente de 5 a 50%, siendo la suma de $a)+b)+c)+d)+e)$ igual a 100%, y por que dicho diluyente reactivo b) tiene una masa molecular no superior a 1000 y una funcionalidad media (numérica) que va de 2 a menos de 4, preferiblemente de 2 a 3 y más preferiblemente entre 2 y 2,75.

40 5. Composición de resina según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que dicha resina de polioliol acrílico a) es un copolímero derivado de la polimerización por radicales en un diluyente d) de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados, que comprende además de a1) y a2), tales como se definen en la reivindicación 1, a3) al menos un comonómero seleccionado entre otros monómeros etilénicamente insaturados, en particular entre los monómeros (met)acrílicos y/o monómeros vinílicos, siendo preferiblemente dicha mezcla a base de monómeros (met)acrílicos.

45 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicha resina de polioliol a) está presente en un nivel tal que la relación en peso $a)/(a+b+c+d+e)$ varía de 40 a 90%, preferiblemente de 50 a 90%, siendo la suma de $a)+b)+c)+d)+e)$ igual a 100%.

7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que dicho diluyente reactivo b) se selecciona entre:

- b1) alcanos-polioliol o alcanos-poliaminas de cadena lineal o ramificada, alcoxilados o no alcoxilados, que tienen preferiblemente una longitud de cadena de C₂ a C₅₄, más preferiblemente polioliol de C₁₂ a C₅₄

- b2) polioles derivados de aceites naturales o derivados de los ácidos grasos correspondientes, en particular con una longitud de cadena que va de C₁₂ a C₅₄
- b3) oligoéteres-polioles u oligoiminas-poliaminas
- b4) oligoésteres-polioles, en particular a base de caprolactona o éster glicídico del ácido neodecanoico,
- 5 b5) oligouretano-polioles
- b6) polioxazolidinas, en particular bisoxazolidinas
- eligiéndose preferiblemente el diluyente b) entre b2) y/o b3) y/o b6).
8. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que dicho catalizador c), se elige entre:
- 10 c1) sales metálicas o complejos metálicos a base de metales elegidos entre: Bi, Ti, Zn, Zr, Sn, preferiblemente Bi, Ti, Zn, Zr
- c2) aminas terciarias
- y eligiéndose preferiblemente c) entre c1) sales o complejos metálicos de Ti o Zr y entre c2) aminas terciarias.
9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que dicha resina de polioliol a) tiene una viscosidad de 500 a 5000 mPa.s a 25°C para un nivel en peso de resina de 70 (±1) % respecto a la resina total + disolvente, siendo preferiblemente dicho solvente, tal como se ha definido según d), en particular según d1) y más particularmente acetato de butilo.
- 15 10. Composición reticulable de poliuretano, caracterizada por que comprende:
- A) al menos una composición de resina de polioliol, tal como se ha definido según una de las reivindicaciones 1 a 9, como componente reactivo con un poliisocianato B), tal como se define a continuación
- 20 B) al menos un poliisocianato de funcionalidad (media numérica) en grupos NCO de al menos 2, preferiblemente superior a 2, más preferiblemente entre 2 y 4, estando dicho poliisocianato eventualmente bloqueado y/o encapsulado
- y siendo preferiblemente las proporciones de A) y B) tales que la relación entre el número total f de funciones reactivas OH de a) y las funciones de b) reactivas con NCO y el número total de funciones de isocianato NCO (f/NCO) varíe de 0,8 a 1,3, preferiblemente de 0,9 a 1,1.
- 25 11. Composición reticulable según la reivindicación 10, caracterizada por que el nivel de compuestos d) correspondiente al nivel de compuestos orgánicos volátiles (COV) es inferior a 250 g/L.
12. Composición reticulable según una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizada por que dicho poliisocianato se selecciona entre poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, en particular modificados con alofanato.
- 30 13. Composición reticulable según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizada por que dicho poliisocianato comprende un ciclo de isocianurato.
14. Composición reticulable según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizada por que dicho poliisocianato B) es un poliisocianato modificado con alofanato y que tiene una estructura según la fórmula general (I) siguiente:
- $$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_1-\text{N}(\text{R}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}_1-\text{N}=\text{C}=\text{O} \quad (\text{I})$$
- 35 con
- R₁: alquileo o cicloalquileo de C₆, preferiblemente alquileo de C₆
- R₂: -C(=O)-OR₃, siendo R₃ el residuo de un alcohol de C₆ a C₃₆, preferiblemente alcohol graso de C₁₂ a C₃₆.
15. Composición reticulable según una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizada por que dicho poliisocianato tiene una estructura cicloalifática.
- 40 16. Composición de revestimiento, caracterizada por que comprende al menos una composición reticulable de poliuretano, tal como se define según una de las reivindicaciones 10 a 15.
17. Composición según la reivindicación 16, caracterizada por que se trata de revestimientos de protección o decoración y por que se trata de una composición de pinturas, barnices, tintes o tintas.
- 45 18. Composición de revestimiento según una de las reivindicaciones 16 o 17, caracterizada por que comprende pigmentos (orgánicos o inorgánicos), cargas minerales, aditivos de reología, agentes humectantes, dispersantes,

agentes de superficie, agentes anti-UV, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, absorbentes de humedad o agentes antiespumantes.

19. Composición según la reivindicación 16, caracterizada por que se trata de revestimientos anticorrosivos para metales.

5 20. Utilización de una composición tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 9, como componente reactivo con un poliisocianato, en composiciones reticulables de revestimientos de poliuretanos, con un nivel de COV de dicha composición de revestimientos inferior a 250 g/L.

10 21. Utilización según la reivindicación 20, caracterizado por que se trata de revestimientos de protección o decoración de sustratos elegidos entre: metal, vidrio, yeso, hormigón, material compuesto, plástico, madera incluyendo aglomerados, cartón, betún, fibras o materiales textiles.

22. Poliuretano reticulado, en particular en forma de un revestimiento, caracterizado por que resulta de la utilización de una composición de resina de poliol, tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 9, o de una composición reticulable, tal como se define según una de las reivindicaciones 10 a 15, o de una composición de revestimiento, tal como se define según una de las reivindicaciones 16 o 17.