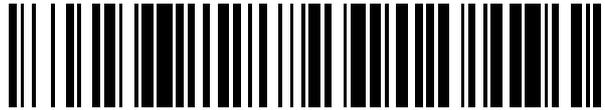


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 451**

51 Int. Cl.:

C09D 133/14 (2006.01)

C08J 3/07 (2006.01)

C08G 71/04 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2013 PCT/FR2013/053154**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096696**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2013 E 13818338 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2935484**

54 Título: **Resina orgánica portadora de grupos carbonato cíclicos y dispersión acuosa para poliuretanos reticulados**

30 Prioridad:

19.12.2012 FR 1262301

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

03.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PIERRE, AURÉLIE;
DELMAS, GREGORY;
COGORDAN, FRANK y
BETREMIEUX, ISABELLE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 711 451 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

Resina orgánica portadora de grupos carbonato cíclicos y dispersión acuosa para poliuretanos reticulados

La presente invención se refiere a una resina específica, en particular acrílica, vinílica o acrílica-vinílica, que lleva grupos carbonato cíclicos y grupos carboxílicos, que es apta para formar una dispersión acuosa sin tensioactivo, a una dispersión acuosa que la comprende, a un procedimiento de preparación de esta dispersión acuosa y a composiciones reticulables acuosas en particular de revestimientos, que comprenden dicha resina o dispersión acuosa para la preparación de poliuretanos reticulados sin ningún uso de isocianato.

Más particularmente, la presente invención se refiere a la obtención de poliuretanos (PU) reticulados a partir de un sistema reactivo de dos componentes, siendo uno la resina de funciones carbonato cíclicas de la invención en dispersión en medio acuoso y el otro un agente reticulador entre las poliaminas que tienen grupos amino primarios y/o secundarios, y ello sin necesidad de isocianatos que se asocian generalmente a los polioles para la obtención de los poliuretanos por la vía habitual.

Es bien conocido como obtener poliuretanos reticulados a partir de un sistema bicomponente en un medio de un disolvente orgánico o en un medio acuoso en dispersión, a partir de una resina poliol por reacción con poliisocianato. Más particularmente, se conocen polioles acrílicos para aplicaciones de revestimientos en vista de sus mejores rendimientos, en particular frente al envejecimiento. Estos polioles son copolímeros de una mezcla de monómeros acrílicos que comprende un monómero de (met)acrilato de hidroxialquilo, tal como el (met)acrilato de hidroxietilo (HE(M)A) o el (met)acrilato de hidroxipropilo o el (met)acrilato de hidroxibutilo.

El inconveniente esencial de estos sistemas de tecnología de vanguardia está relacionado con el hecho de que un isocianato (poliisocianato) es indispensable como agente reticulador de estos sistemas bicomponentes de poliuretanos reticulados, a base de resinas acrílicas polioles. En efecto, este uso plantea problemas de toxicidad, de seguridad y de nocividad para la salud humana y para el medio ambiente en general, problemas que imponen restricciones importantes en lo que se refiere a su manipulación, incluso en medio acuoso, que se hace así cada vez más complicada y costosa. Teniendo en cuenta su toxicidad y su preparación a partir de materias primas que son igualmente tóxicas y nocivas para el medio ambiente, como el fosgeno con emisión de ácido clorhídrico también nocivo para el medio ambiente, esta química, basada en la utilización de los isocianatos, necesita ser sustituida por soluciones más respetuosas con el hombre y su medio ambiente y que respeten tanto el medio ambiente y la salud humana, como el desarrollo sostenible a partir de nuevas materias primas que lo permitan.

Por otra parte, además del problema de salud y medioambiente, la utilización de un sistema reticulable polioli-isocianato es muy sensible a las condiciones de aplicación ya sea en medio disolvente o acuoso (consumo de isocianato aún más importante) con consumo de una parte de las funciones isocianato por el agua residual en un medio con disolvente o por el agua en un medio acuoso con una estequiometría difícil de controlar lo que tiene consecuencias sobre la reproducibilidad de los rendimientos finales y conduce a un sobreconsumo de isocianato respecto de la estequiometría necesaria. El consumo de isocianato en el sistema por la humedad ambiente o por el agua en medio acuoso, con reacciones secundarias (descarboxilación y formación de poliaminas transformadas en poliureas) puede afectar a la estructura y a los rendimientos finales del revestimiento. En particular, la liberación de CO₂ por reacción con agua conduce a la formación de burbujas de CO₂ (defectos) en el revestimiento final, en particular en el caso de revestimientos espesos. Esta es una limitación importante del sistema polioli-isocianato clásico en términos de espesor máximo seco posible sin dicho defecto (burbujas de CO₂) para un revestimiento de PU clásico. Este rendimiento de espesor seco máximo sin dicho defecto se denomina "límite de agujeros" medido mediante la prueba del límite de agujeros tal como se define en la parte experimental. En los sistemas de revestimiento a base de PU clásico (a base de isocianatos), este espesor máximo es como mucho de 70 µm. En los revestimientos según la invención, no hay estos defectos y por lo tanto no hay limitación. El otro inconveniente de los isocianatos en estos revestimientos es su alto impacto sobre el precio de coste, acentuado en particular por el sobreconsumo de isocianato debido a la reacción secundaria con el agua. Ya se conocen sistemas nuevos de dos componentes en la tecnología de vanguardia sin uso de un poliisocianato (denominados NIPU: poliuretano sin isocianato, por sus siglas en inglés) para reemplazar a los sistemas PU a base de polioli-poliisocianato. Son sistemas a base de resinas que tienen grupos carbonato cíclicos reticulables con una poliamina.

Más particularmente, el documento de la patente BE 1009543 describe un sistema a base de resina acrílica funcionalizada con grupos carbonato, obtenida por polimerización en disolución, con reticulación por una poliamina primaria, para aplicaciones de revestimiento transparente en medio con disolvente.

El documento de la patente de Estados Unidos US 2012/0251730 describe una composición con disolvente bicomponente capaz de secar sin utilización de poliisocianatos o sin resinas de tipo melamina-formaldehído como reticuladores. Está constituida por un copolímero obtenido mediante polimerización radicalica y que contiene al menos un grupo carbonato cíclico, por una poliamida que posee al menos dos grupos amino primarios y secundarios, opcionalmente al menos un disolvente, pigmento y aditivo. Los ejemplos muestran una película que tiene una dureza interesante, pero no permiten obtener composiciones con una tasa baja de COV (COV: compuestos orgánicos volátiles en español y VOC, "volatile organic compounds", en inglés).

El documento de la patente WO 2011/035982 describe un sistema a base de resinas acrílicas dispersables en agua con funcionalidad de carbonato para reticulación con poliaminas, siendo realizada la síntesis en un medio disolvente. La dispersabilidad en agua no se obtiene más que utilizando un tensioactivo polimerizable.

5 El documento de la patente de Estados Unidos 2012/316286 describe un ligante o aglutinante similar hidrodispersable a base de un copolímero vinílico obtenido a partir de un monómero funcionalizado con grupo carbonato cíclico, de un emulsionante monómero y de otro comonómero que permite la obtención de dispersiones acuosas.

10 Si bien un sistema como el descrito en los documentos citados de la tecnología de vanguardia permite a priori la obtención de poliuretanos (PU) sin hacer uso de un poliisocianato, hay que superar varios problemas adicionales además de los citados previamente. En particular, en medio disolvente, una resina acrílica que tiene funciones carbonato cíclicas tiene una viscosidad mucho más elevada que una resina equivalente hidroxilada para la misma tasa másica de monómero portador de la función correspondiente, lo que significa una viscosidad significativamente más elevada para la misma tasa molar (o el mismo índice expresado en equivalentes mg KOH/g). Esto tiene como consecuencia la limitación de la tasa de extracto seco (o de los sólidos) en la composición reticulable, y ello a fin de poder mantener una viscosidad constante y adaptada, parámetro esencial para las aplicaciones de los revestimientos en medio disolvente. En medio con disolvente, la introducción de funciones carbonato aumenta la viscosidad, lo que hace difícil el desarrollo de resinas con un alto extracto seco y por tanto con una tasa baja de COV. La emulsión en forma de dispersión acuosa es una solución a este problema.

20 En un momento en el que las reglamentaciones sobre la reducción de los COV se endurecen, no se conocen en la tecnología de vanguardia soluciones satisfactorias para este problema. Por lo tanto, hay necesidad de nuevas resinas, en particular acrílicas, funcionalizadas con grupos carbonato aptas para formar dispersiones acuosas estables y que permitan la formulación de revestimientos acuosos y en particular de pinturas, barnices, tintas, adhesivos, colas, masillas de bajo contenido en COV y con una dispersión acuosa así obtenida adaptada a la aplicación en los revestimientos en medio acuoso.

25 Por lo tanto, el problema consiste, en primer lugar, en encontrar una resina específicamente seleccionada sin necesidad de utilizar isocianatos, que tenga grupos carbonato cíclicos con una tasa elevada de sólidos en medio disolvente orgánico, apta para formar una dispersión acuosa estable utilizable en un sistema de dos componentes específico, reticulable a temperatura relativamente baja que va desde la ambiente (20 – 25 °C) a 150 °C, con una poliamina como agente reticulante y con una tasa de COV baja y un extracto seco (tasa de sólidos) que va de 30 a 60 % y sin afectar la aplicación en revestimientos reticulables en medio acuoso. Este sistema específico que se ha descrito como objetivo debe ser un nuevo sistema bicomponente de poliuretano reticulable sin ningún uso de isocianato y, debido a ello y por la necesidad de reducir la tasa de COV, debe ser respetuoso con el medio ambiente y con la salud y en particular debe ser no sensible al agua y tener rendimientos de los revestimientos de poliuretanos así obtenidos no afectados de manera significativa por este nuevo sistema o tener rendimientos similares, si no idénticos, a los de un sistema polioliol-poliisocianato comparable de los de la tecnología de vanguardia actual.

35 Más particularmente, la presente invención permite, mediante una selección particular de la composición de los monómeros y de la estructura específica de dicha resina, tener una tasa de sólidos elevada en disolución en medio orgánico de la resina obtenida respecto de una resina polioliol estándar de las de tecnología de vanguardia y una buena aptitud para formar dispersiones acuosas estables y utilizables en sistemas acuosos de dos componentes reticulables.

40 Así, el sistema reticulable de la invención tiene por objetivo un sistema de baja tasa de COV y con un alto extracto seco (o tasa de sólidos) sin afectación de las condiciones de aplicación del revestimiento (viscosidad no afectada a pesar de una tasa de sólidos elevada).

Entre las principales ventajas ligadas al nuevo sistema según la presente invención, se pueden citar las siguientes:

- 45
- obtención de revestimientos PU con propiedades inherentes a este tipo de revestimiento, sin utilización de isocianatos; en particular, obtención de revestimientos espesos sin defectos ligados a esta utilización y con condiciones mejoradas de higiene y seguridad y con respecto del medioambiente y por lo menos sin afectación (de manera significativa) de los rendimientos esenciales de dicho revestimiento o mantenimiento de un estado de rendimientos similar, si no idéntico, a los de un sistema polioliol-poliisocianato comparable de la tecnología de vanguardia actual;
- 50
- reticulación a temperatura relativamente baja y en particular en un intervalo que va de la temperatura ambiente a 150 °C, eventualmente con ayuda de un catalizador adaptado;
 - formulación de revestimientos, en particular de pinturas, barnices, tintas, adhesivos, colas y masillas con altos extractos secos (tasa de sólidos) en conformidad con las tendencias de las reglamentaciones en vigor sobre los COV;
- 55

- 5 - posibilidad de asociar un segundo agente reticulador reactivo con las funciones hidroxilo generadas en posición β , cuando se produce la reacción de reticulación entre las funciones amina de una poliamina y los ciclos carbonato (por apertura) que lleva dicha resina de la invención y así aumentar la densidad de reticulación con un sistema híbrido por ejemplo por reacción con reticuladores adicionales de tipo anhídrido o silano bloqueado o melamina u otros;
- posibilidad de utilizar como agentes de reticulación poliaminas obtenidas a partir de fuentes biológicas tales como los dímeros de diaminas a base de aminas grasas de origen renovable y por tanto aumentar la tasa (la cantidad) de carbono renovable en la formulación con una posibilidad de mejora del ciclo de vida del producto;
- 10 - posibilidad de utilizar, como diluyente de la resina cuando se dispersa, un diluyente reactivo con el agente reticulador poliamina que permite así el ajuste de la dilución de la resina, una tasa de sólidos final más elevada (tasa de COV muy baja) y una mayor densidad de reticulación con un diluyente reactivo multifuncional, con aporte posible de propiedades específicas adicionales por estos diluyentes reactivos;
- disminución del coste global de la formulación respecto del sistema polioli-isocianato;
- 15 - secado rápido y mantenimiento de las buenas propiedades de la película de revestimiento obtenida, a pesar de la baja tasa de COV;
- buenos rendimientos de aplicación y, en particular, en términos de durabilidad, incluyendo en términos de corrosión, compromiso dureza/flexibilidad, adherencia sobre el sustrato, resistencia química y resistencia térmica.
- 20 En la presente invención la expresión "tasa baja de COV" indica una tasa inferior a 250 g/l, preferiblemente inferior a 200 g/l, de compuestos orgánicos volátiles, que tienen en particular una temperatura de ebullición (Teb) inferior a 250 °C a presión atmosférica.
- Por lo tanto, la presente invención cubre como primer objeto una resina específica que tiene funciones carbonato y funciones carboxílicas con índices (tasas) específicas de carbonato y de ácido.
- 25 El segundo objeto de la invención se refiere a una dispersión acuosa que comprende dicha resina según la invención, en particular sin ningún tensioactivo.
- El tercer objeto de la invención se refiere a un procedimiento de preparación de dicha dispersión acuosa.
- Otro objeto de la invención cubre una composición acuosa reticulable de aglutinante orgánico, que comprende dicha resina o dicha dispersión acuosa y más particularmente que comprende además al menos un agente reticulante escogido entre las poliaminas de funcionalidad de al menos 2. Más particularmente, esta composición es una composición de revestimientos.
- 30 La invención cubre igualmente la utilización de dicha resina de la invención en la preparación de poliuretanos reticulados a partir de composiciones acuosas reticulables tal como las definidas según la invención.
- Finalmente, forma parte también de la invención un poliuretano reticulado que resulta de la reticulación de dicha resina con una poliamina de funcionalidad de al menos 2 o de una composición reticulable como se define según la invención.
- 35 Por lo tanto, el primer objeto de la presente invención se refiere a una resina orgánica soluble en medio orgánico, lo cual significa que es de estructura lineal o ramificada, que comprende en su composición global unidades de estructura procedentes de:
- 40 a) al menos un monómero etilénicamente insaturado portador de un grupo carbonato cíclico, seleccionado preferiblemente entre carbonatos vinílicos o ésteres etilénicamente insaturados portadores de un grupo carbonato cíclico;
- b) al menos un monómero etilénicamente insaturado portador de al menos un grupo de ácido carboxílico;
- 45 c) al menos un monómero etilénicamente insaturado de naturaleza hidrófoba que tiene un valor de hidrofobia estimado mediante el logaritmo del coeficiente de partición entre octanol y agua (Kow), con logKow calculado mediante el programa "Estimation Program Interface Suite KowWin versión 4.11" de Syracuse Research Corporation (SRC), de al menos 3, preferiblemente de al menos 3,5, más preferiblemente de al menos 4 e incluso más preferiblemente de al menos 4,5 y comprendiendo dicho monómero c) al menos un grupo alifático lineal o ramificado que tiene al menos 6 átomos de carbono y/o al menos una estructura cicloalifática con al menos 6 átomos de
- 50 carbono, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono;

d) opcionalmente, al menos otro monómero etilénicamente insaturado diferente de dichos monómeros a), b) y c) y que no lleva ningún grupo susceptible de reaccionar con un grupo carbonato o ácido carboxílico pero igualmente ningún grupo susceptible de reaccionar con un grupo funcional de otro monómero componente de dicha resina, estando excluida cualquier reacción de reticulación en la preparación de dicha resina,

5 teniendo globalmente dicha resina:

- un índice de ácido de al menos 10, preferiblemente de 15 a 50, más preferiblemente de 15 a 40 mg KOH/g respecto de la resina seca y
- una tasa de grupos carbonato cíclicos que va de 0,5 a 3,5 mmol/g, preferiblemente de 0,9 a 3 mmol/g, más preferiblemente de 1,5 a 2,5 mmol/g respecto de la resina seca,

10 y teniendo preferiblemente dicha resina un valor global de hidrofobia basado en el logaritmo del coeficiente de partición entre octanol y agua, en particula estimado mediante la media en peso de logKow sobre el conjunto de los monómeros constituyentes, de al menos 1,5, preferiblemente de al menos 1,6, con logKow de los monómeros constituyentes calculado como se define previamente para el monómero c).

15 De manera general, un monómero "hidrófobo" es un monómero que tiene poca afinidad por el agua o que es poco soluble en el agua. Un método de estimación de esta hidrofobia es el de la medida del coeficiente de partición de la sustancia a evaluar entre el octanol y el agua, expresando la hidrofobia como el logaritmo de este coeficiente de partición. El valor de hidrofobia logKow para un monómero es una estimación calculada del logaritmo del coeficiente de partición (log P) entre el octanol y el agua, mediante el método de contribución de los átomos y los fragmentos estructurales de la molécula, utilizando para esta estimación el programa (programa de estimación) EPI (Estimation Program Interface) Suite ® denominado KowWin de SRC (Syracuse Research Corporation). El método y programa EPI 4.11 utilizados para este cálculo (estimación) de logKow para los monómeros están disponibles en la dirección electrónica <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>. W. M . Meylan y P. H. Howard describen esta metodología en el artículo de 1995 "Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients" (Método de contribución de átomos y fragmentos para estimar los coeficientes de partición octanol/agua), publicado en Pharm. Sci. 84:83-92. El coeficiente de partición P corresponde a la relación de la concentración química en la fase de octanol respecto de la concentración química en la fase acuosa en un sistema con dos fases en equilibrio. En lo que se refiere a un copolímero, en particular tal como una resina definida según la invención, el valor global de hidrofobia según la invención basado en el logaritmo del coeficiente de partición octanol/agua, se define como el valor medio en peso sobre el conjunto de los monómeros componentes de la resina y, en particular, se estima mediante la media en peso sobre el conjunto de monómeros componentes de los valores de logKow individuales calculados mediante el método KowWin, como se describe previamente y corresponde, por lo tanto, según esta definición, a:

Valor global de hidrofobia: $\sum_i [x_i \cdot (\log Kow)_i]$,

donde:

35 \sum_i es la suma sobre los i monómeros componentes;

x_i es la fracción en peso del monómero i en dicho copolímero;

(logKow)_i es el valor de hidrofobia calculado mediante el método KowWin para dicho monómero i, siendo Kow el coeficiente calculado de partición octanol/agua y logKow el logaritmo de ese coeficiente.

40 La expresión utilizada previamente "resina soluble en medio orgánico" significa de hecho que dicha resina no tiene ninguna estructura reticulada, caso en el que (si estuviera reticulada) sería insoluble en cualquier disolvente (medio orgánico). De manera más precisa, el hecho de que dicha resina sea soluble significa que tiene una estructura lineal o ramificada, por lo tanto, que es soluble en al menos un disolvente y por lo tanto dicha resina no puede tener estructura reticulada (excluida).

45 Según una opción preferida, dicho monómero c) comprende al menos un grupo alifático lineal o ramificado que tiene al menos 12 átomos de carbono, más particularmente de 12 a 36 átomos de carbono y/o al menos una estructura cicloalifática con de 6 a 12 átomos de carbono. Más particularmente, dicho monómero c) se selecciona entre: al menos un (met)acrilato de alquilo, en el que dicho grupo alquilo, lineal o ramificado, tiene al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos 12 átomos de carbono, más particularmente de 12 a 36 átomos de carbono o entre al menos un éster de ácidos grasos que tiene de 18 a 36 átomos de carbono con un (met)acrilato de hidroxialquilo o al menos un éster de alcohol vinílico con al menos un ácido lineal o ramificado que tiene al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos 9 átomos de carbono y más particularmente de 9 a 36 átomos de carbono.

55 Incluso más particularmente, dicho monómero c) se selecciona entre al menos un monómero del grupo compuesto por: (met)acrilato de laurilo, de isodecilo, de decilo, de dodecilo, de estearilo, de 2-etilhexilo, de isoctilo, de 2-octilo, de 2-octil-decilo, de tridecilo, de 2-octil-dodecilo, ésteres (monoésteres) de dímeros (36 átomos de carbono) de

ácidos grasos con un (met)acrilato de hidroxialquilo, (met)acrilato de glicidiléster de ácido carboxílico saturado ramificado de 10 átomos de carbono y en particular altamente ramificado de 10 átomos de carbono, tal como el (met)acrilato de glicidil éster del ácido versático, siendo conocido dicho glicidil éster con la denominación de "Cardura® E10" o el (met)acrilato de glicidil éster de ácido carboxílico ramificado de 9 átomos de carbono, en particular altamente ramificado de 9 átomos de carbono, o ésteres vinílicos de ácido carboxílico ramificado de 10 átomos de carbono, en particular altamente ramificado con 10 átomos de carbono, tal como el ácido versático conocido con el nombre comercial Veova10 o ésteres vinílicos de ácido carboxílico saturado ramificado con 9 átomos de carbono, en particular altamente ramificado con 9 átomos de carbono, conocido con el nombre comercial VeoVa 9, ésteres vinílicos de ácidos grasos de 18 átomos de carbono, de dímeros (con 36 átomos de carbono) de ácidos grasos o monómeros con estructura de éster de monoalquilo (éster-ácido), con grupos alquilo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, de ácido m-, p- hexahidroftálico (o de ácido 1,3 o 1,4-ciclohexano dioico monoesterificado por grupos alquilo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono) con los (met)acrilatos de hidroxialquilo. Una estructura ramificada comprende según la invención al menos una ramificación por estructura (cadena o molécula). Una estructura altamente ramificada significa la presencia de al menos 2 y, preferiblemente, de al menos 3 ramificaciones por estructura.

Según una versión más particular de la resina según la invención, esta comprende monómeros hidrófobos seleccionados entre los ésteres metacrílicos de alcoholes lineales o ramificados que tienen de 6 a 36 átomos de carbono, más preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono e incluso más preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono y/o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena lineal o ramificada que tienen de 6 a 36 átomos de carbono, más preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono e incluso más preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono.

Según una realización todavía más particular, dicha resina de la invención es a base de una composición global de monómeros que comprende:

- como monómero c) al menos uno entre: un éster (met)acrílico de un alcohol que tiene de 8 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 12 átomos de carbono y/o al menos un éster vinílico de un ácido que tiene de 8 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 12 y
- como monómero a), al menos uno entre: los carbonatos vinílicos y los ésteres etilénicamente insaturados portadores de un grupo carbonato cíclico, en particular escogido entre: el (met)acrilato, el itaconato, el maleato, el fumarato o el tetrahidroftalato de carbonato de glicerol, más preferiblemente el (met)acrilato de carbonato de glicerol.

Más en particular, dicha resina puede tener una masa molecular promedio en número M_n , medida por GPC (en equivalente de poliestireno, en THF), que va de 2.000 a 10.000 g/mol, preferiblemente de 3.000 a 10.000 g/mol, más preferiblemente de 3.000 a 8.000 g/mol e incluso más preferiblemente de 3.000 a 7.000 g/mol.

Según un modo particular de la invención, dicha resina está en forma de una disolución en uno o varios disolventes orgánicos, preferiblemente polares, con una tasa de resina que va de 70 a 95 %, preferiblemente de 80 a 95 %. Un disolvente polar lleva al menos un grupo polar. Como ejemplos convenientes de tales disolventes, se pueden citar los que comprenden grupos ésteres, éteres, sulfóxidos, amidas, alcoholes, cetonas o aldehídos. Según una opción particular y preferida, dicho disolvente orgánico es un disolvente reactivo y lleva al menos dos funciones reactivas con una amina primaria o secundaria y preferiblemente dichas funciones se escogen entre hidroxilos, en particular para reacción con melaminas y/o acetoacetatos y/o epóxidos y/o insaturaciones etilénicas, pudiendo reaccionar estas últimas (insaturaciones) por adición de Michael con dicha amina primaria o secundaria. Preferiblemente, dichas funciones reactivas de dicho disolvente se escogen entre epoxi, acetoacetato o insaturación etilénica. Dicho disolvente no debe reaccionar con los grupos funcionales que lleva la resina de la invención. En particular, en el caso en el que dicho disolvente reactivo lleve funciones hidroxilo o epoxi, dicho disolvente se añade a dicha resina a temperatura ambiente, después de la preparación por polimerización de dicha resina.

Dicha resina puede comprender en su composición al menos un copolímero, es decir, uno o varios copolímeros, pudiendo ser dicho copolímero acrílico, vinílico o vinílico-acrílico, que corresponde a la definición global de dicha resina, en particular por su composición y características.

Según un modo particularmente preferido, dicha resina es una mezcla de al menos dos, más particularmente de dos copolímeros diferentes P1 y P2, en particular seleccionados entre copolímeros acrílicos, vinílicos o vinílico-acrílicos, con: P1: de 50 a 95 % en peso, preferiblemente de 60 a 95 % en peso respecto del peso total de dichos dos copolímeros (P1 + P2), de un primer copolímero P1 que puede no comprender monómero etilénicamente insaturado carboxilado según b) como se define previamente, preferiblemente no comprendiendo dicho monómero carboxilado según b) como se define previamente;

P2: de 5 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 40 % en peso de un segundo copolímero (P2) que comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado carboxilado según b) tal como se define previamente en el texto;

siendo P1 más hidrófobo que P2 y teniendo P1 un índice de ácido nulo o inferior al de P2 en al menos 10 mg KOH/g respecto de la resina seca y teniendo los dos copolímeros la misma tasa de grupos carbonato cíclicos, dentro de un margen de ± 1 %.

5 Según una posibilidad de dicha resina, dichos copolímeros tienen temperaturas de transición vítrea Tg1 y Tg2
 10 sensiblemente idénticas, dentro de un margen de ± 5 °C, y que se sitúan en un intervalo que va de -40 a 120 °C. Todas las temperaturas de transición vítrea tales como se indican aquí, se miden por DSC después de 2 pasos de -50 a 110 °C a 10 °C/min. Según una segunda posibilidad, dichos copolímeros tienen temperaturas de transición
 15 vítrea diferentes, preferiblemente de forma que uno de dichos copolímeros P1 o P2 tiene una Tg elevada, en particular superior a 40 °C, más particularmente superior a 40 °C y sin sobrepasar 120 °C y el otro tiene una Tg más
 20 baja. Más particularmente, según esta segunda posibilidad y según una primera opción en esta posibilidad, dicho copolímero que tiene dicha Tg elevada es dicho copolímero P1 tal como se ha definido previamente según la invención y dicho copolímero que tiene dicha Tg más baja es dicho copolímero P2 tal como se ha definido también
 25 previamente según la invención. Según una segunda opción en esta posibilidad, dichas Tg elevada y baja son inversas respecto de los copolímeros P1 y P2. Así, dicho copolímero que tiene dicha Tg alta es el copolímero P2 tal como se ha definido previamente según la invención y dicho copolímero que tiene dicha Tg más baja es el copolímero P1, asimismo tal como se ha definido previamente según la invención.

Con respecto al monómero b), etilénicamente insaturado y portador de al menos un grupo ácido carboxílico (-CO₂H), componente esencial de la resina de la invención, se puede seleccionar entre: ácido acrílico o metacrílico, ácido y anhídrido itacónico, ácido y/o anhídrido maleico, ácido fumárico (isómero del ácido maleico), ácido y/o anhídrido tetrahidroftálico (ácido / anhídrido THP), hemi-ésteres de diácido carboxílico con un (met)acrilato de hidroxialquilo, teniendo dicho alquilo de 2 a 4 átomos de carbono y pudiendo, eventualmente, estar alcoxilado, en particular con grupos alcoxi que tienen 2 átomos de carbono y/o 3 átomos de carbono y/o 4 átomos de carbono o entre los hemi-ésteres de diácido carboxílico con un oligómero monohidroxilado de poliéter-mono(met)acrilato o de poliéster-mono(met)acrilato, preferiblemente sirviendo de base los oligómeros poliéteres dioles o poliésteres dioles a estos oligómeros (met)acrilados portadores de una función de ácido carboxílico que tiene una masa molecular promedio en número Mn (calculada mediante la medida de las funciones terminales) inferior a 1.000 y preferiblemente inferior a 500. Los monómeros de tipo b) preferidos son el ácido acrílico y/o metacrílico y el ácido itacónico y más preferiblemente el ácido acrílico y/o metacrílico.

Los monómeros de tipo d), tal como se definen previamente, son componentes opcionales de la resina de la invención y están presentes para ajustar los rendimientos finales de la resina en función de su utilización. Son diferentes de los monómeros de los tipos a), b) y c) y pueden llevar grupos funcionales diferentes de los de los monómeros de tipo a) y b) y por ello no llevar ningún grupo susceptible de reaccionar con un grupo carbonato o ácido carboxílico pero asimismo ningún grupo capaz de reaccionar con un grupo funcional de otro monómero de dicha resina, estando excluida cualquier reacción de reticulación en la preparación de dicha resina.

35 Esto significa que la composición de la resina se escoge de tal manera que ninguna reacción interna (de reticulación) pueda tener lugar entre dos monómeros componentes de dicha resina. De hecho, ninguna reacción de reticulación interna de dicha resina debe tener lugar por causa de un solo monómero o por causa de dos o varios monómeros reactivos entre sí. Por definición, dicha resina es soluble en medio orgánico y por lo tanto no puede estar en forma reticulada en su estructura interna.

40 Como ejemplos de monómeros potenciales del tipo d) se pueden citar los siguientes, a condición de que se diferencien de los monómeros a), b) y c) escogidos para la resina y de las condiciones expuestas previamente: monómeros vinil aromáticos, monómeros portadores de grupos amida tal como la acrilamida, monómeros portadores de grupos ureido, monómeros portadores de grupos acetoacetoxi, monómeros etilénicamente insaturados que comprenden un grupo alifático lineal o ramificado o cicloalifático que tiene un número de átomos de carbono inferior a 6.

La preparación de la resina de la invención se puede realizar mediante polimerización radicalica en disolución en medio orgánico, preferiblemente en un disolvente orgánico que puede reaccionar con una amina primaria o secundaria, tal como se ha definido previamente en el texto, con la condición de que dicho disolvente reactivo no pueda reaccionar con los grupos funcionales que lleva dicha resina, en particular durante la polimerización. En el caso de que dicho disolvente lleve funciones tales como hidroxilo o epoxi que pueden reaccionar con grupos de dicha resina (por ejemplo, funciones ácido carboxílico de b)), dicho disolvente reactivo se añade después de la polimerización y en condiciones que evitan tal reacción.

El segundo objeto de la invención se refiere a una dispersión acuosa de resina que comprende al menos una resina tal como la definida según la invención descrita previamente en forma total o parcialmente neutralizada. La neutralización total o parcial se refiere al grupo ácido carboxílico de dicha resina. Según una preferencia particular, dicha dispersión está exenta de cualquier tensioactivo. Ello significa que dicha resina es apta por su composición y estructura específica para formar una dispersión estable, sin que se necesite ningún tensioactivo.

La neutralización se puede realizar con una base orgánica, la cual neutraliza selectivamente, en las condiciones de neutralización, los grupos ácido (carboxílico) de dicha resina sin afectar a los otros grupos de dicha resina (distintos

de ácidos) y preferiblemente con una amina terciaria, más preferiblemente portadora de al menos un grupo hidroxilo, como por ejemplo la trietanolamina o la dimetiletanolamina.

5 Según un modo particular, dicha dispersión se neutraliza parcialmente con una tasa de neutralización de al menos 30 % y preferiblemente de al menos 40 % respecto de las funciones o grupos carboxílicos de dicha resina. Dicha dispersión acuosa de resina puede tener una tasa de sólidos que va de 30 a 60 %, preferiblemente de 40 a 60 %. Es preciso apuntar que en el caso en que dicho disolvente es reactivo, dicha tasa de sólidos engloba dicho disolvente reactivo. Esta tasa se puede medir según el método ISO3251.

10 Un tercer objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una dispersión acuosa tal como se ha definido previamente, que comprende una etapa de preparación de dicha resina tal como se define según la invención en forma de disolución en uno o varios disolventes orgánicos, preferiblemente polar(es), seguida de una etapa de neutralización parcial o total y luego de una etapa de dispersión en agua, opcionalmente con una etapa de eliminación final de dicho disolvente orgánico, en particular si no es reactivo, con una amina primaria o secundaria, y una etapa de ajuste de la tasa de sólidos y de la viscosidad por dilución en agua.

Más particularmente, dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

- 15 i) preparación de una resina tal como se define según la invención, en disolución en uno o varios disolventes orgánicos, preferiblemente polares;
- ii) opcionalmente, dilución de dicha resina a fin de ajustar la viscosidad de la disolución de resina;
- 20 iii) neutralización parcial o total de la acidez de dicha resina, preferiblemente con una base orgánica, la cual neutraliza selectivamente en las condiciones de neutralización los grupos ácido (carboxílicos) de dicha resina sin afectar a los otros grupos de dicha resina (distintos de los grupos ácido);
- iv) preparación de una dispersión de dicha disolución de resina en medio acuoso;
- v) opcionalmente, eliminación de dicho disolvente orgánico, en particular si no es reactivo con una amina primaria o secundaria, preferiblemente por arrastre con vapor de agua (proceso denominado también "strippage" o desorción con vapor de agua) o arrastre (o desorción) con un gas inerte;
- 25 vi) ajuste de la dilución final o de la tasa final de sólidos.

Dicha etapa iv) del procedimiento descrito previamente comprende preferiblemente una etapa de adición de agua en dicha disolución de resina, hasta la inversión de fase, seguida de un ajuste de la dilución (mediante agua) respecto de la tasa de sólidos que se tiene por objetivo.

30 Según este procedimiento de la invención, dicha resina puede ser una resina acrílica, vinílica o vinílica-acrílica, incluyendo estireno-acrílica y, en estos casos, la etapa i) de preparación de dicha resina comprende una polimerización radicalica de los monómeros correspondientes en medio disolvente.

35 Más particularmente, el procedimiento de la invención se refiere a una resina que es una mezcla de al menos dos, más particularmente de dos copolímeros diferentes P1 y P2 tales como los definidos previamente y, en ese caso, dicha etapa i) de preparación de dicha resina comprende la preparación por separado de dichos copolímeros P1 y P2 en disolución, seguida de su mezcla o, alternativamente, la preparación en dos etapas sucesivas en el mismo reactor:

- i1) primero, la preparación en disolución del primer copolímero P1 tal como se define según la invención, previamente, y luego
- 40 i2) la preparación del segundo copolímero P2 tal como se define según la invención, previamente, en el mismo reactor que contiene ya dicho primer copolímero P1 en disolución.

La presente invención se refiere también a una composición acuosa reticulable de aglutinante orgánico, que comprende al menos una resina o al menos una dispersión acuosa de resina, tal como se define según la presente invención. Preferiblemente, una composición tal comprende además un agente reticulante seleccionado entre poliaminas primarias y/o secundarias que tienen una funcionalidad de al menos 2.

45 Según un caso particularmente preferido, dicha composición es una composición de revestimiento que funciona como una composición reactiva bicomponente. Ello significa que dicha poliamina reacciona a partir de su adición a la composición que contiene dicha resina con los grupos carbonato cíclicos de dicha resina y evoluciona de manera irreversible con el tiempo para dar al final un poliuretano reticulado que forma una red polimérica de masa molecular infinita y de estructura tridimensional. En consecuencia, en un caso tal, la adición del agente reticulante de poliamina se hará justo antes de la utilización final y la aplicación de dicha composición reticulable.

50

Según otra opción preferida de dicha composición reticulable de revestimiento según la invención, dicha poliamina está bloqueada por un agente lábil y, en ese caso, dicha composición de revestimiento se comporta como una composición reticulable de revestimiento monocomponente. Eso significa que dicha composición permanece estable cuando se almacena a temperatura ambiente después de la adición de dicha poliamina así bloqueada. En tal caso, la reticulación se hará cuando se utilice, por secado, después de la aplicación y formación de la película de la composición, de manera que se libere el agente bloqueante lábil, preferiblemente volátil y se haga posible la reacción de reticulación.

Según un caso particularmente preferido, dicha composición reticulable comprende dicho disolvente orgánico de dicha resina en disolución y dicho disolvente es reactivo con dicha poliamina (agente de reticulación) tal como se ha definido previamente,

Dichas poliaminas de funcionalidad de al menos 2, convenientes como agentes reticulantes en medio acuoso para las composiciones reticulables según la invención, son poliaminas de estructura lineal o ramificada, portadoras de al menos dos funciones amina primarias y/o secundarias, siendo dichas poliaminas solubles o dispersables en agua. Estas poliaminas pueden ser monómeros y/o oligómeros, teniendo estos últimos unos valores de Mn que no sobrepasan 1.500 y preferiblemente no son mayores de 1.000. Pueden ser de estructura alifática o cicloalifática y eventualmente aromática con la función amina en este último caso (estructura aromática) siendo llevada preferiblemente por un sustituyente alquilo del núcleo aromático, como por ejemplo en la xilileno diamina (1,3- y 1,4-). Entre las poliaminas oligoméricas, se pueden citar aquellas a base de oligómeros lineales o ramificados de Mn inferior a 1.000, tales como poliéteres aminas, por ejemplo de tipo Jeffamine®, oligómeros acrílicos aminados a base de un monómero portador de una función amina primaria o secundaria, o polietilénaminas (o iminas). Como ejemplo de poliamina monomérica se pueden citar las poliaminas grasas y en particular las poliaminas grasas de origen renovable (de fuentes biológicas), xilileno diaminas o isoforona diaminas.

Dicha poliamina se puede añadir a la composición reticulable acuosa, bien tal cual y dispersarse o solubilizarse en dicha composición, o bien en forma de disolución o dispersión acuosa preformada, eventualmente en presencia de un tensioactivo conveniente. La neutralización parcial de dicha poliamina, en particular con un ácido carboxílico volátil, tal como el fórmico, el acético o el carbónico (H_2CO_3), puede eventualmente facilitar la dispersión / solubilidad en medio acuoso y al mismo tiempo permitir un bloqueo reversible de dicha amina por una composición reticulable que tiene un comportamiento de sistema monocomponente y que reacciona en la formación de la película y secado de la formulación de aplicación del revestimiento.

Entre las poliaminas preferidas se pueden citar: poliéter aminas, polietilén aminas, oligómeros acrílicos aminados de Mn inferior a 1.000, poliaminas grasas, en particular dímeros de diaminas a base de aminas grasas de origen renovable, xililén diaminas o isoforona diaminas.

Según una versión más particular, dicha composición reticulable de revestimiento comprende además un segundo agente reticulante de funcionalidad de al menos 2, reactivo con el grupo hidroxilo procedente de la formación del enlace uretano por reacción entre un grupo carbonato cíclico y una función amina, siendo seleccionado dicho agente reticulante preferiblemente entre: melamina, agentes reticulantes portadores de funciones epoxi, de trialcóxisilanos o de ácido carboxílico o anhídrido carboxílico. Por definición, dicho segundo agente reticulante no podrá reaccionar con dicho grupo hidroxilo más que después de reacción entre un grupo carbonato cíclico y una función amina para formar un enlace uretano y dicho grupo hidroxilo formado en posición β .

La presente invención se refiere también a la utilización de al menos una resina tal como se ha definido en la invención en la preparación de poliuretanos reticulados sin utilización de poliisocianato a partir de composiciones reticulables tales como las definidas previamente según la invención. Más particularmente, esta utilización se refiere a aplicaciones en revestimientos acuosos, en particular en pinturas, barnices coloreados o incoloros, tintas, adhesivos, colas, masillas, tratamiento de fibras y de textiles.

Preferiblemente, en esta utilización, dichos revestimientos son:

- revestimientos de protección, en particular revestimientos de acabado o revestimientos anticorrosión o
- revestimientos de decoración, en particular siendo dichos revestimientos para sustratos entre: metales como el hierro, acero, bronce, cobre, aluminio, vidrio, madera, incluyendo aglomerados o contrachapados, cartón, yeso, hormigón, plástico, materiales compuestos, fibras naturales, minerales o sintéticas, incluyendo textiles que corresponden a estas fibras y cerámica.

Estos revestimientos tienen rendimientos de alta resistencia al desgaste y a la abrasión y/o al uso intensivo en condiciones climáticas duras de uso externo continuo y están especialmente adaptados para aplicaciones en los siguientes campos; construcción y renovación de material ferroviario (trenes de alta velocidad, trenes de cercanías, metro), automóvil, transporte por carretera, naval, aeronáutico, maquinaria agrícola, máquinas de trabajos públicos, eólicas, plataformas petroleras, contenedores, edificios metálicos, armaduras metálicas, bobinas o materiales de construcción, incluyendo amueblado, parquet, carpintería y estructuras.

El último objeto de la invención se refiere a un producto final obtenido. Se trata de un poliuretano reticulado que resulta de la reticulación de al menos una resina de la invención con una poliamina que tiene una funcionalidad de al menos 2 o que se obtiene a partir de una composición acuosa reticulable tal como se define previamente según la invención. Más particularmente, se trata de un revestimiento reticulado a base de dicho poliuretano.

- 5 Los ejemplos que siguen se dan a título de ilustración de los productos de la invención y de sus rendimientos y no limitan en nada el alcance de los objetos reivindicados.

Parte experimental

- 1) Materias primas utilizadas: estas materias se presentan en la tabla 1 que va a continuación.

Tabla 1: Materias primas utilizadas

Nombre químico o nombre comercial del producto	Abreviatura utilizada	Proveedor	Función según la invención
Estireno	STY	Ciron	Monómero tipo d)
Acrilato de butilo	ABU	Arkema	Monómero tipo d)
Metacrilato de metilo	MAM	Evonik	Monómero tipo d)
Metacrilato de carbonato de glicerol* (o metacrilato de propilencarbonato)	GCM	-	Monómero tipo a)
Metacrilato de laurilo	MALAU	Sartomer	Monómero tipo c)
Ácido acrílico	AA	Arkema	Monómero tipo b)
Luperox® DI	DTBP	Arkema	Generador de radicales (iniciador)
Luperox® 26	TBPO	Arkema	Generador de radicales (iniciador)
Ektapro® EEP (3-etoxipropionato de etilo)	EEP	Aldrich	Disolvente (disolvente no reactivo)
Lonzamon® AATMP	AATMP	Lonza	Disolvente reactivo acetoacetilado (funcionalidad acetoacetoxi) de funcionalidad = 7,76 mmol/g
Trietanolamina	TEOH	Aldrich	Base orgánica de neutralización

10 *preparado según el ejemplo 1 del documento de la patente US 7.414.147

- 2) Preparación de resina portadora de funciones carbonato cíclicas y de su dispersión acuosa

El ejemplo expuesto a continuación ilustra la preparación de la resina y de la dispersión acuosa correspondiente, según la invención.

Ejemplo 1 (según la invención)

- 15 1a) Resina

En un reactor de 2 litros, se introducen 225 g de 3-etoxipropionato de etilo (EEP). Se lleva el reactor a 150 °C, con barrido de nitrógeno. En paralelo, se mezclan (para la composición P1) 415 g de estireno, 54 g de acrilato de butilo, 250 g de metacrilato de metilo, 369 g de metacrilato de propileno carbonato (o metacrilato de carbonato de glicerol) y 36 g de metacrilato de laurilo. Se prepara una disolución con 33,7 g de peróxido de diterbutilo (DTBP) y 16,9 g de peroxoato de terbutilo (TBPO) en 51 g de EEP. Estas dos preparaciones se introducen entonces en paralelo en el reactor, en un período de 3 h, manteniendo la temperatura a 150 °C durante todo este período y bajo barrido de nitrógeno. Al final de estas adiciones, el medio se mantiene a la misma temperatura durante 1 h antes de enfriarlo a

20

135 °C. Paralelamente, se prepara una mezcla (para la composición P2) de 78 g de estireno, 54 g de acrilato de butilo, 57 g de metacrilato de metilo, 123 g de metacrilato de propilen carbonato, 11 g de metacrilato de laurilo y 52 g de ácido acrílico. Se prepara asimismo una disolución de 11,2 g de DTBP y de 5,6 g de TBPO en 16,9 g de EEP. Estas dos preparaciones se introducen en el reactor a 135 °C en un período de 2 h. Al final de estas adiciones, las líneas de introducción se enjuagan con disolvente y se mantiene la temperatura constante a 135 °C durante 1 h adicional. El extracto seco de la resina (ensayo con 1 g, durante 1 h a 125 °C) es entonces de 89,7 % y su índice de acidez medido es igual a 26,3 mg KOH/g (frente a un valor calculado de 26,8). La masa molecular promedio en número Mn de esta resina tal como se mide mediante GPC, utilizando THF como disolvente y poliestirenos monodispersos como patrón, es de 3.600.

10 1b) Dispersión acuosa

Una parte de 259 g de esta resina (descrita previamente, en 1a)) se neutraliza parcialmente mediante la adición de 72,2 ml de una disolución al 10 % en volumen de trietanolamina (TEOH) en agua, durante un período de 15 min. Durante esta etapa, la temperatura se mantiene a 70 °C y la velocidad de agitación es de 150 rpm (revoluciones por minuto). Después de 15 minutos de agitación, el medio se enfría a 65 °C y se introducen 148,2 ml de agua en 45 minutos con una velocidad de agitación de 250 rpm, con inversión de fase en el curso de esta adición. La emulsión obtenida se diluye a continuación con agua para obtener un extracto seco de 45,6 %, un pH de 7,5, un tamaño de partículas medido de 162 nm con un índice de polidispersidad de 0,075.

Ejemplo 2 (según la invención)

2a) Resina

20 En un reactor de 2 litros, se introducen 150 g de 3-etoxipropionato de etilo (EEP) y 75 g de Lonza® AATMP. Se lleva el reactor a 150 °C, con barrido de nitrógeno. En paralelo, se mezclan (para la composición P1) 460 g de estireno, 58 g de acrilato de butilo, 278 g de metacrilato de metilo, 288 g de metacrilato de propilen carbonato (o metacrilato de carbonato de glicerol) y 41 g de metacrilato de laurilo. Se prepara una disolución con 33,7 g de peróxido de diterbutilo (DTBP) y 16,9 g de peroxoato de terbutilo (TBPO) en 51 g de EEP. Estas dos preparaciones se introducen entonces en paralelo en el reactor, en un período de 3 h, manteniendo la temperatura a 150 °C durante todo este período y con barrido de nitrógeno. Al final de estas adiciones, el medio se mantiene a la misma temperatura durante 1 h antes de enfriarlo a 135 °C. En paralelo, se prepara una mezcla (para la composición P2) de 87 g de estireno, 60 g de acrilato de butilo, 63 g de metacrilato de metilo, 96 g de metacrilato de propilen carbonato, 12 g de metacrilato de laurilo y 57 g de ácido acrílico. Se prepara asimismo una disolución de 11,2 g de DTBP y de 5,6 g de TBPO en 16,9 g de EEP. Estas dos preparaciones se introducen en el reactor a 135 °C en un período de 2 h. Al final de estas adiciones, las líneas de introducción se enjuagan con disolvente y se mantiene la temperatura constante a 135 °C durante 1 h adicional. El extracto seco de la resina (ensayo con 1 g, durante 1 h a 125 °C) es entonces de 87,9 % y su índice de acidez medido es igual a 25,7 mg KOH/g (frente a un valor calculado de 28,1). La masa molecular promedio en número Mn de esta resina tal como se mide mediante GPC, utilizando THF como disolvente y poliestirenos monodispersos como patrón, es de 3550 g/mol.

2b) Dispersión acuosa

40 Una parte de 234 g de esta resina (descrita previamente, en 2a)) se neutraliza parcialmente mediante la adición de 62,6 ml de una disolución al 10 % en volumen de trietanolamina (TEOH) en agua, durante un período de 15 min. Durante esta etapa, la temperatura se mantiene a 70 °C y la velocidad de agitación es de 150 rpm. Después de 15 minutos de agitación, el medio se enfría a 65 °C y se introducen 160,4 ml de agua en 45 minutos con una velocidad de agitación de 250 rpm, con inversión de fase en el curso de esta adición. La emulsión obtenida se diluye a continuación con agua para obtener un extracto seco de 46,3 %, un pH de 7,5, un tamaño de partículas medido de 175 nm con un índice de polidispersidad de 0,24.

Tabla 2: composición de la resina del ejemplo 1 e hidrofobia de los monómeros

Resina del ejemplo 1				
	Copolímero →	P1	P2	Total (resina)
Componente	Hidrofobia, logKow (calculada según KowWin)	% de peso en P1 respecto de la resina (respecto de P1)	% de peso en P2 respecto de la resina (respecto de P2)	% peso total respecto de la resina
STY	2,8950	27,7 (36,9)	5,2 (20,8)	32,9
ABU	2,2011	3,6 (4,8)	3,6 (14,4)	7,2
MAM	1,2751	16,7 (22,3)	3,8 (15,2)	20,5

ES 2 711 451 T3

GCM	0,5214	24,6 (32,8)	8,2 (32,8)	32,8
MALAU	6,6772	2,4 (3,2)	0,75 (3,0)	3,15
AA	0,4415	0 (0)	3,45 (13,8)	3,45

Tabla 3: Características de la resina del ejemplo 1

Resina del ejemplo 1		
Copolímero →	P1	P2
% peso / resina	75	25
Índice de ácido calculado (mg KOH/g)	0	107,3
Hidrofobia logKow promedio en peso	1,843	1,545
Tasa de carbonato calculada (mmol/g)	1,76	1,76
Índice de ácido global / resina Calculado / Medido (mg KOH/g)	26,8/26,3	
Tasa global de carbonato / resina Calculado (mmol/g)	1,76	
Hidrofobia global logKow Promedio en peso / resina	1,769	

Tabla 4: composición de la resina del ejemplo 2 e hidrofobia de los monómeros

Resina del ejemplo 2				
	Copolímero →	P1	P2	Total (resina)
Componente	Hidrofobia, logKow (calculada según KowWin)	% de peso en P1 respecto de la resina (respecto de P1)	% de peso en P2 respecto de la resina (respecto de P2)	% peso total respecto de la resina
STY	2,8950	30,7 (40,9)	5,8 (23,2)	36,5
ABU	2,2011	3,9 (5,2)	4,0 (16,0)	7,9
MAM	1,2751	18,5 (24,7)	4,2 (16,8)	22,7
GCM	0,5214	19,2 (25,6)	6,4 (25,6)	25,6
MALAU	6,6772	2,7 (3,6)	0,8 (3,2)	3,5
AA	0,4415	0 (0)	3,8 (15,2)	3,8

Tabla 5: Características de la resina del ejemplo 2

Copolímero →	Resina del ejemplo 2	
	P1	P2
% peso / resina	75	25
Índice de ácido calculado (mg KOH/g)	0	118,2
Hidrofobia logKow promedio en peso	1,987	1,652
Tasa de carbonato calculada (mmol/g)	1,37	1,37
Índice de ácido global / resina Calculado / Medido (mg KOH/g)	28,1/25,7	
Tasa global de carbonato / resina Calculado (mmol/g)	1,37	
Tasa global de funcionalidad del disolvente reactivo / resina calculada (mmol/g)	0,39	
Tasa global de funcionalidad reactiva / resina calculada (mmol/g)	1,76	
Hidrofobia global logKow Promedio en peso / P1 + P2	1,903	

3) Métodos y ensayos utilizados para caracterizar las resinas y los rendimientos de los revestimientos reticulados obtenidos (condiciones operatorias)

- 5 3.1) Medida del extracto seco (tasa de sólidos) de la resina: según ISO3251 (1g de resina en disolución durante 1 h a 125 °C)
- 3.2) Índice de ácido de la resina: según ISO2114
- Si no, y según indicación por cálculo según balance de materia. Se expresa en mg de KOH por g de resina seca.
- 10 3.3) Funcionalidad en carbonato cíclico en mmol/g de resina, mediante el cálculo de las funciones carbonato incorporadas con el monómero portador de carbonato, por el balance de materia. Se expresa en mmol por g de resina seca.
- 3.4) Tamaño medio de partícula e índice de polidispersidad: medidos según la norma ISO13321.
- 3.5) Medida del pH de la emulsión: realizada según la norma ISO976.
- 15 3.6) Mn, en particular para la resina de la invención: por GPC en THF con calibración a base de patrones de poliestirenos monodispersos con Mn expresado en equivalentes de poliestireno.
- 3.7) Hidrofobia de la resina seca: a partir de los valores logKow calculados mediante el método (programa) KowWin (versión epi 4.11 de SRC) para los monómeros componentes y promedio en peso calculado a partir de esos valores de logKow, como ya se ha explicado en la descripción.
- 3.8) Evaluación del límite de agujeros del revestimiento
- 20 La presencia (o la ausencia) de agujeros o picaduras en el revestimiento, así como sus valoraciones, se realizan evaluando el grado de formación de ampollas según la norma ISO 4628-2. Esta norma permite a la vez cuantificar la densidad de agujeritos presentes (si lo están) en el revestimiento y evaluar su tamaño.

Para poner en evidencia este límite de agujeros, se aplican diferentes películas con espesores secos crecientes y se anota el espesor máximo seco para el cual se obtiene una película sin ningún agujerito o picadura, es decir, el espesor límite máximo justo antes de la aparición de agujeros o ampollas.

4) Preparación de la composición acuosa reticulable de revestimiento

5 4.1) Formulación de barnices incoloros con las dispersiones acuosas de los ejemplos 1b) y 2b)

Tabla 6. Materias primas utilizadas en la formulación

Nombre	Proveedor	Función técnica
Jeffamine® D230	Huntsman	Agente reticulante poliéter poliamina de funcionalidad 2 en amina primaria y de peso molecular 230
CRAYVALLAC® A-2678M	Arkema	Aditivo de superficie
Coapur® 6050	Coatex	Aditivo de reología

Tabla 7: Composición en peso de las formulaciones de barniz incoloro 2k reticulable (peso en g)

	Barniz 1	Barniz 2
Dispersión acuosa del ejemplo 1b)	69,82	/
Dispersión acuosa del ejemplo 2b)	/	69,76
Agua	22,54	22,52
CRAYVALLAC® A-2678M	0,60	0,60
Coapur® 6050	0,48	0,57
Jeffamine® D230	6,56	6,55

10 4.2) Condiciones operatorias de preparación de las formulaciones de barniz y de la reticulación

En un recipiente cilíndrico (250 ml) se vierte la cantidad de dispersión acuosa de resina tal como se ha preparado previamente (1b) o 2b)). Se procede, a temperatura ambiente (20 – 25 °C) y bajo agitación a 500 rpm (con Dispermat® CV), a la adición de agua, del aditivo de superficie, del aditivo de reología y del reticulante de poliamina. A continuación, se aplica la formulación de barniz sobre un soporte de acero tipo QD46 (Panel Q) con un aplicador Barecoater (velocidad 3 correspondiente a 20 mm/s) con el fin de obtener un espesor seco controlado. El barniz así aplicado se seca en primer lugar a temperatura ambiente (20 – 25 °C a 50% de humedad relativa) durante 15 minutos antes de reticularlo en un horno a una temperatura de 90 °C durante 30 minutos.

15 5) Rendimientos del revestimiento del barniz reticulado 2k (de dos componentes)

20 Las películas de barniz de poliuretano reticuladas así obtenidas presentan un buen aspecto visual con una buena capacidad de formación de película y un buen brillo.

Como ya se ha descrito previamente, estas películas representativas de la invención no presentan ningún agujero (ampollas) tras su evaluación según el ensayo descrito, contrariamente a las películas de revestimientos de poliuretanos corrientes, obtenidas con poliisocianatos en medio acuoso y que dan espesores máximos sin agujeros de como mucho 70 µm.

25

REIVINDICACIONES

1. Resina orgánica soluble en medio orgánico, caracterizada porque comprende en su composición global unidades de estructura procedentes de:
 - 5 a) al menos un monómero etilénicamente insaturado portador de un grupo carbonato cíclico, seleccionado preferiblemente entre carbonatos vinílicos o ésteres etilénicamente insaturados portadores de un grupo carbonato cíclico;
 - b) al menos un monómero etilénicamente insaturado portador de al menos un grupo de ácido carboxílico;
 - 10 c) al menos un monómero etilénicamente insaturado de naturaleza hidrófoba que tiene un valor de hidrofobia estimado mediante el logaritmo del coeficiente de partición entre el octanol y el agua logKow de al menos 3, preferiblemente de al menos 3,5, más preferiblemente de al menos 4 e incluso más preferiblemente de al menos 4,5, con logkow calculado con el programa "Estimation Program Interface Suite KowWin versión 4.11" de Syracuse Research Corporation (SRC), según la metodología descrita por W. M. Meylan y P. H. Howard en el artículo de 1995 "Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients" (Método de contribución de átomos y fragmentos para estimar los coeficientes de partición octanol/agua), publicado en Pharm. Sci. 84:83-9, y dicho monómero c) que comprende al menos un grupo alifático lineal o ramificado que tiene al menos 6 átomos de carbono y/o al menos una estructura cicloalifática con al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono;
 - 20 d) opcionalmente, al menos otro monómero etilénicamente insaturado diferente de dichos monómeros a), b) y c) y que no lleva ningún grupo susceptible de reaccionar con un grupo carbonato o ácido carboxílico pero igualmente ningún grupo susceptible de reaccionar con un grupo funcional de otro monómero componente de dicha resina, estando excluida cualquier reacción de reticulación en la preparación de dicha resina,
 - 25 teniendo globalmente dicha resina:
 - un índice de ácido de al menos 10, preferiblemente de 15 a 50, más preferiblemente de 15 a 40 mg KOH/g respecto de la resina seca y
 - una tasa de grupos carbonato cíclicos que va de 0,5 a 3,5 mmol/g, preferiblemente de 0,9 a 3 mmol/g, más preferiblemente de 1,5 a 2,5 mmol/g respecto de la resina seca,
 - 30 y teniendo preferiblemente dicha resina un valor global de hidrofobia basado en el logaritmo del coeficiente de partición entre octanol y agua, en particular estimado mediante la media en peso de logKow sobre el conjunto de los monómeros constituyentes, de al menos 1,5, preferiblemente de al menos 1,6, con logKow de los monómeros constituyentes calculado como se define previamente para el monómero c).
- 35 2. Resina según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho monómero c) comprende al menos un grupo alifático lineal o ramificado que tiene al menos 12 átomos de carbono, más particularmente de 12 a 36 átomos de carbono y/o al menos una estructura cicloalifática con 6 a 12 átomos de carbono.
- 40 3. Resina según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque dicho monómero c) se selecciona entre: al menos un (met)acrilato de alquilo, en el que dicho grupo alquilo, lineal o ramificado, tiene al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos 12 átomos de carbono, más particularmente de 12 a 36 átomos de carbono o entre al menos un éster de ácidos grasos que tiene de 18 a 36 átomos de carbono con un (met)acrilato de hidroxialquilo o al menos un éster de alcohol vinílico con al menos un ácido lineal o ramificado que tiene al menos 6 átomos de carbono, preferiblemente al menos 9 átomos de carbono y más particularmente de 9 a 36 átomos de carbono.
- 45 4. Resina según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque dicho monómero c) se selecciona entre al menos un monómero del grupo compuesto por: (met)acrilato de laurilo, de isodecilo, de decilo, de dodecilo, de estearilo, de 2-etilhexilo, de isooctilo, de 2-octilo, de 2-octil-decilo, de tridecilo, de 2-octil-dodecilo, o los ésteres de dímeros (36 átomos de carbono) de ácidos grasos con un (met)acrilato de hidroxialquilo, (met)acrilato de glicidiléster de ácido carboxílico saturado ramificado de 10 átomos de carbono y en particular altamente ramificado de 10 átomos de carbono, o el (met)acrilato de glicidil éster de ácido carboxílico ramificado de 9 átomos de carbono, en particular altamente ramificado de 9 átomos de carbono, o los ésteres vinílicos de ácido carboxílico ramificado de 10 átomos de carbono, en particular altamente ramificados con 10 átomos de carbono, o los ésteres vinílicos de ácido carboxílico saturados
- 50

- ramificados de 9 átomos de carbono, en particular altamente ramificado de 9 átomos de carbono, o los ésteres vinílicos de ácido grado de 18 átomos de carbono, o los dímeros (de 36 átomos de carbono) de ácidos grasos o los monómeros de estructura cicloalifática, escogidos en particular entre: (met)acrilato de isobornilo, de isoforilo, de terbutilciclohexilo, de 3,3,5-trimetilciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo o ésteres de monoalquil éster, con grupos alquilo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, de ácido m-, p-hexahidrofáltico (o de ácido 1,3 o 1,4-ciclohexanodioico monoesterificado con grupos alquilo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono) con los (met)acrilato de hidroxialquilo.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
5. Resina según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque comprende monómeros hidrófobos seleccionados entre los ésteres metacrílicos de alcoholes lineales o ramificados que tienen de 6 a 36 átomos de carbono, más preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono e incluso más preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono y/o ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de cadena lineal o ramificada que tienen de 6 a 36 átomos de carbono más preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono e incluso más preferiblemente de 8 a 14 átomos de carbono.
 6. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque es a base de una composición global de monómeros que comprende:
 - como monómero c) al menos uno entre: un éster (met)acrílico de un alcohol que tiene de 8 a 14 átomos de carbono, preferiblemente 12 átomos de carbono y/o al menos un éster vinílico de un ácido que tiene de 8 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 12 y
 - como monómero a), al menos uno entre: los carbonatos vinílico y los ésteres etilénicamente insaturados portadores de un grupo carbonato cíclico, en particular escogidos entre: el (met)acrilato, el itaconato, el maleato, el fumarato o el tetrahidrofalato de carbonato de glicerol, más preferiblemente el (met)acrilato de carbonato de glicerol.
 7. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque tiene una masa molecular promedio en número Mn, medida por GPC (en equivalente de poliestireno, en THF), que va de 2.000 a 10.000 g/mol, preferiblemente de 3.000 a 10.000 g/mol, más preferiblemente de 3.000 a 8.000 g/mol e incluso más preferiblemente de 3.000 a 7.000 g/mol.
 8. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque está en forma de una disolución en uno o varios disolventes orgánicos, preferiblemente polares, con una tasa de resina que va de 70 a 95 %, preferiblemente de 80 a 95 %.
 9. Resina según la reivindicación 8, caracterizada porque dicho disolvente orgánico es un disolvente reactivo y lleva al menos dos funciones reactivas con una amina primaria o secundaria y preferiblemente dichas funciones se escogen entre hidroxilos, en particular para reacción con melaninas y/o acetoacetatos y/o epóxidos y/o insaturaciones etilénicas, pudiendo reaccionar estas últimas por adición de Michael con dicha amina.
 10. Resina según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque comprende al menos un copolímero acrílico, vinílico o vinílico-acrílico que corresponde a la definición de dicha resina.
 11. Resina según la reivindicación 10, caracterizada porque es una mezcla de al menos dos copolímeros diferentes P1 y P2, en particular seleccionados entre copolímeros acrílicos, vinílicos o vinílico-acrílicos, con:
 - P1: de 50 a 95 % en peso, preferiblemente de 60 a 95 % en peso respecto del peso total de dichos dos copolímeros, de un primer copolímero P1 que puede no comprender monómero etilénicamente insaturado carboxilado según b), preferiblemente no comprendiendo dicho monómero carboxilado según b);
 - P2: de 5 a 50 % en peso, preferiblemente de 5 a 40 % en peso de un segundo copolímero que comprende al menos un monómero etilénicamente insaturado carboxilado según b),
 siendo P1 más hidrófobo que P2 y teniendo P1 un índice de ácido nulo o inferior al de P2 en al menos 10 mg KOH/g respecto de la resina seca y teniendo los dos copolímeros la misma tasa de grupos carbonato cíclicos, dentro de un margen de ± 1 %.
 12. Resina según la reivindicación 11, caracterizada porque dichos copolímeros tienen temperaturas de transición vítrea Tg1 y Tg2 sensiblemente idénticas, dentro de un margen de ± 5 °C, y que se sitúan en un intervalo que va de -40 a 120 °C, siendo medidas dichas Tg por DSC después de dos pasos de -50 a 110 °C a 10 °C/min.
 13. Resina según la reivindicación 11, caracterizada porque dichos copolímeros tienen temperaturas de transición vítrea diferentes, preferiblemente de forma que uno de dichos copolímeros P1 o P2 tiene una Tg elevada, en particular superior a 40 °C, más particularmente superior a 40 °C y sin sobrepasar 120 °C y el

otro tiene una Tg más baja, siendo medidas dichas Tg por DSC después de dos pasos de -50 a 110 °C a 10 °C/min.

- 5
14. Resina según la reivindicación 13, caracterizada porque dicho copolímero que tiene dicha Tg elevada es dicho copolímero P1 tal como se define según la reivindicación 11 y porque dicho copolímero que tiene dicha Tg más baja es dicho copolímero P2 tal como se define según la reivindicación 11.
15. Resina según la reivindicación 13, caracterizada porque dicho copolímero que tiene dicha Tg elevada es dicho copolímero P2 tal como se define según la reivindicación 11 y porque dicho copolímero que tiene dicha Tg más baja es dicho copolímero P1 tal como se define según la reivindicación 11.
- 10
16. Dispersión acuosa de resina caracterizada porque comprende al menos una resina tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 15, en forma parcial o totalmente neutralizada.
17. Dispersión según la reivindicación 16, caracterizada por estar exenta de tensioactivo.
18. Dispersión según las reivindicaciones 16 o 17, caracterizada porque está parcialmente neutralizada con una tasa de neutralización de al menos 30 % y preferiblemente de al menos 40 % respecto de las funciones o grupos carboxílicos de dicha resina.
- 15
19. Procedimiento de preparación de una dispersión acuosa tal como se define según una de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque comprende una etapa de preparación de dicha resina tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 15 en forma de disolución en uno o varios disolventes orgánicos, preferiblemente polar(es), seguida de una etapa de neutralización parcial o total y luego de una etapa de dispersión en agua, opcionalmente con una etapa de eliminación final de dicho disolvente orgánico, en particular si no es reactivo, con una amina primaria o secundaria, y una etapa de ajuste de la tasa de sólidos y de la viscosidad por dilución en agua.
- 20
20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 25
- i) preparación de una resina tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 15, en disolución en uno o varios disolventes orgánicos, preferiblemente polares;
- ii) opcionalmente, dilución de dicha resina a fin de ajustar la viscosidad de la disolución de resina;
- iii) neutralización parcial o total de la acidez de dicha resina, con una base orgánica, la cual neutraliza selectivamente en las condiciones de neutralización los grupos ácido (carboxílicos) de dicha resina sin afectar a los otros grupos de dicha resina (distintos de los grupos ácido);
- 30
- iv) preparación de una dispersión de dicha disolución de resina en medio acuoso;
- v) opcionalmente, eliminación de dicho disolvente orgánico, en particular si no es reactivo con una amina primaria o secundaria, preferiblemente por arrastre con vapor de agua (proceso denominado también "strippage" o desorción con vapor de agua) o arrastre (o desorción) con un gas inerte;
- vi) ajuste de la dilución final o de la tasa final de sólidos.
- 35
21. Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque dicha etapa iv) comprende una etapa de adición de agua en dicha disolución de resina, hasta la inversión de fase, seguida de un ajuste de la dilución respecto de la tasa de sólidos buscada.
- 40
22. Composición acuosa reticulable de aglutinante orgánico, caracterizada porque comprende al menos una resina tal como la definida según una de las reivindicaciones 1 a 15 o al menos una dispersión acuosa de resina tal como se define según una de las reivindicaciones 16 a 18.
23. Composición según la reivindicación 22, caracterizada porque comprende además un agente reticulante seleccionado entre poliaminas primarias y/o secundarias que tienen una funcionalidad de al menos 2.
- 45
24. Utilización de al menos una resina tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque se trata de una utilización en la preparación de poliuretanos reticulados sin utilización de poliisocianato, a partir de composiciones reticulables tales como las definidas según las reivindicaciones 22 o 23.
25. Utilización según la reivindicación 24, caracterizada porque se refiere a aplicaciones en revestimientos acuosos, en particular en pinturas, barnices, tintas, adhesivos, colas, masillas, tratamiento de fibras y de textiles.

26. Poliuretano reticulado caracterizado porque resulta de la reticulación de al menos una resina tal como se define según una de las reivindicaciones 1 a 15 con una poliamina que tiene una funcionalidad de al menos 2 o a partir de una composición acuosa reticulable tal como se define según una de las reivindicaciones 22 o 23.