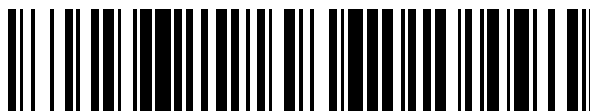


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 669**

51 Int. Cl.:

C08G 18/60	(2006.01)	C08G 18/46	(2006.01)
C08J 3/09	(2006.01)		
C08G 18/66	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 63/48	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/10	(2006.01)		
C08G 18/22	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2013 PCT/EP2013/069947**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14048978**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2013 E 13770879 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 2900721**

54 Título: **Alquido de uretano que comprende grupos ácidos fuertes**

30 Prioridad:

25.09.2012 EP 12185917

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

23.03.2020

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**HENDRIKS, JOHANNES WILHELMUS MARIA;
HOFLAND, ADRIAAN;
TICHELAAR, MICHEL POUL;
TUIJTELAARS, BAS;
VEURINK, AMYKE y
DE VRIES, BAUKE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 749 669 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

Alquido de uretano que comprende grupos ácidos fuertes

5 La presente invención se refiere al campo de resinas para composiciones de revestimiento en aplicaciones decorativas, de suelos o protectoras tales como pinturas, especialmente a resinas uralquídicas dispersables en agua y que se secan en aire que comprenden ciertos poliéster polioles modificados con ácidos grasos, y sus dispersiones acuosas, así como a métodos para obtener y usar tales resinas y composiciones que las contienen.

10 Las resinas uralquídicas son poliuretanos formados a partir de agentes reaccionantes que comprenden un poliisocianato (normalmente un diisocianato) – que forma la parte uretánica o “ur” – y un poliol que contiene un resto de ácido graso insaturado – que forma la parte alquídica. Las dispersiones de resinas uralquídicas también se pueden denominar aquí como dispersiones de poliuretano a base de alquidos, o alquid-PUDs. Los uralquidos comprenden grupos insaturados que imparten capacidad de reticulación latente, de manera que cuando una composición de revestimiento de uralquido se seca en el aire (a menudo junto con una sal secante), el revestimiento de película resultante sufre reticulación, mejorando de ese modo sus propiedades, por ejemplo resistencia química, dureza y/o durabilidad.

15 Aunque en general las resinas alquídicas pueden ser insaturadas o saturadas, como se usan aquí, los términos “alquido” y “resina alquídica” se usan para representar alquidos que se secan en aire que comprenden uno o más grupos insaturados, es decir, se refieren a una resina de poliéster (PE) (o parte de PE de una resina, tal como la parte de un uralquido) que comprende uno o más restos de ácido graso insaturado que son autooxidables en aire en condiciones estándar.

20 Los uralquidos que se secan en aire tienen un brillo elevado y una buena resistencia al agua, a sustancias químicas, a disolventes y a la abrasión. Habitualmente se usan en composiciones de revestimiento, tales como revestimientos superficiales decorativos y protectores, especialmente para sustratos de madera (por ejemplo, para suelos u otras superficies de madera sometidas a desgaste).

25 Las pinturas alquídicas tradicionales a base de disolventes para aplicaciones profesionales y particulares están sometidas a restricciones técnicas y ecológicas cada vez mayores. Por ejemplo, es deseable reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) para proteger el medio ambiente y al pintor (profesional). También es deseable proporcionar uralquidos que cumplen con las normativas medioambientales más recientes, de manera que los productos (tales como pinturas y/o aglutinantes) que contienen tales uralquidos son considerados como “ecoproductos” y/o no requieren ser etiquetados como potencialmente dañinos o tóxicos (por ejemplo, con una etiqueta de una calavera y/o similar), denominándose esto también aquí mediante los términos abreviados “libre de etiquetas” o “libre de Xi”.

30 Las resinas alquídicas de la técnica anterior se obtienen típicamente a partir de una policondensación de ácidos grasos o aceites vegetales (30 a 70% en peso), polioles tales como glicerol (10 a 40% en peso) y poliácidos tales como anhídrido ftálico (10 a 40% en peso). Estas resinas alquídicas conocidas tienen una distribución amplia de pesos moleculares, una estructura ramificada, contienen grupos hidroxilo y carboxilo residuales para propiedades de humectación, y son capaces de un secado autooxidativo. Debido a la autooxidación, las resinas alquídicas conocidas se decoloran típicamente en la oscuridad, y se vuelven amarillas.

35 Para preparar dispersiones acuosas estables de uralquidos, tanto la parte del poliéster más hidrófoba (alquido) como la parte de poliuretano menos hidrófoba (PU) del uralquido se deben dispersar en agua. Esto se puede lograr, en parte, mediante tensioactivos y, en parte, incorporando grupos adecuados tales como grupos hidrófilos iónicos o no iónicos en el poliuretano, ya sea colgando de la cadena polimérica, o dentro de la cadena. Tales grupos incluyen aniones tales como grupos carboxílico, sulfónico, sulf(on)ato o fosf(on)ato, y se incorporan típicamente en el PU haciendo reaccionar compuestos que contienen hidrógeno reactivo y al menos un grupo ácido adecuado (típicamente un ácido carboxílico) con poliisocianato para formar el componente de PU del uralquido. No es deseable que permanezcan grandes cantidades de materiales ácidos en la dispersión resultante; de este modo, una parte sustancial (si no toda) del ácido presente se debe neutralizar o bloquear en el producto final. También es deseable reducir o eliminar el uso de tensioactivos en dispersiones uralquídicas, ya que una gran cantidad de tensioactivo incrementa la sensibilidad al agua y deteriora el desarrollo de la dureza de los revestimientos que se forman a partir del uralquido dispersado.

40 Cuando se añaden bases inorgánicas simples (tales como LiOH, NaOH, KOH, o similares) a una PUD aniónica para neutralizar los grupos ácidos en ella, esto se encuentra insatisfactorio. Estas bases simples forman restos hidrófilos en la PUD que no se evaporan rápidamente cuando se forma una película de revestimiento, y de este modo permanecen sustancialmente en los revestimientos resultantes (ya sea que el PU se modifique o no), que de este modo son muy sensibles al agua (en comparación con PUD neutralizada mediante otros agentes). Para mejorar la resistencia al agua de estos revestimientos hasta niveles aceptables, se debe añadir un agente adicional para reticular el PU. Esto es desventajoso, ya que una etapa de reticulación separada añade coste, y el agente de reticulación potencialmente que no ha reaccionado incrementa la cantidad de VOC.

5 Por estas razones, se prefieren agentes neutralizantes distintos de bases inorgánicas simples para preparar PUDs comercialmente disponibles, siendo los más comunes las aminas volátiles tales como la amina terciaria trietilamina (TEA). Estos materiales están fácilmente disponibles, y se eliminan fácilmente de la dispersión final. Sin embargo, se sabe que las aminas volátiles también tienen diversas desventajas. Por ejemplo, se evaporan fácilmente como VOC durante la formación de la película, provocando una contaminación medioambiental inaceptable y/o una mala calidad del aire interior cuando se usan en interiores. El uso de tales materiales puede estar regulado de una forma más estricta en el futuro. Además, las aminas pueden formar complejos con el cobalto, que altera el proceso de secado, y pueden ser una causa sustancial de amarilleamiento en la oscuridad.

10 Por lo tanto, es deseable encontrar un método alternativo para proporcionar dispersiones uralquídicas acuosas estables que produzcan revestimientos que tienen una resistencia mejorada al agua y también un contenido bajo de VOC.

15 Se ha pensado que el uso de sales básicas no volátiles para neutralizar restos ácidos de PUD, para preparar o estabilizar uralquidos, sería indeseable, ya que esto produciría revestimientos que son susceptibles al agua y/o forman dispersiones inestables, incluso a una concentración baja de base. Se creyó que este era especialmente el caso cuando la sal era una base fuerte (por ejemplo, $pK_b < 3$), tal como ciertas sales de metales alcalinos.

20 Por lo tanto, es particularmente sorprendente que el solicitante ha encontrado que se pueden preparar dispersiones uralquídicas estables usando ciertas sales básicas, y que incluso tales dispersiones pueden producir revestimientos con un contenido bajo de VOC que tienen todavía una buena resistencia al agua. Se ha encontrado incluso más inesperadamente que las sales básicas, tales como sales de metales alcalinos y/o aquellas sales con un pK_b menor que 3, son particularmente ventajosas.

Un objeto preferido de la invención proporciona uralquidos con cantidades bajas de VOC (más preferiblemente, están sustancialmente libres de VOC) y/o que están libres de Xi.

Un objeto útil adicional de la presente invención es proporcionar uralquidos que exhiben una resistencia al agua similar en comparación con uralquidos similares convencionales neutralizados con aminas tales como TEA.

25 Un objeto opcional adicional de la presente invención es proporcionar uralquidos que exhiben un menor grado de amarilleamiento en comparación con uralquidos similares convencionales neutralizados con aminas tales como TEA.

Un objeto útil adicional de la presente invención es proporcionar uralquidos que exhiben sorprendentemente una resistencia mejorada al bloqueo en comparación con uralquidos similares convencionales neutralizados con aminas tales como TEA.

30 Es todavía un objeto adicional de la invención resolver algunos o todos los problemas identificados aquí, ya sea solos o en cualquier combinación.

Para mejorar la estabilidad de las PUDs, ya sea como parte de un uralquido o de otro sistema, se han propuesto diversas alternativas.

35 Se ha descrito un procedimiento de dispersión asistida por disolvente (SAD) para preparar alquidos, y este procedimiento de SAD comprende típicamente las siguientes etapas. En primer lugar, un intermedio alquídico se mezcla en un disolvente adecuado, tal como acetona. En segundo lugar, el intermedio solvatado, procedente de la etapa previa, se hace reaccionar con un isocianato difuncional y ácido dimetilolpropiónico (también denominado aquí como DMPA), para introducir funcionalidades de ácido carboxílico en la cadena principal del polímero. Esta etapa está catalizada opcionalmente por una amina, tal como trietilamina (también denominada aquí como TEA). En una etapa siguiente opcional del procedimiento de SAD, se puede introducir una segunda resina intermedia en la vasija de reacción y se puede hacer reaccionar con el producto prepolimérico obtenido de las dos etapas previas. En esta etapa, cualesquiera grupos ácido carboxílico presentes en el producto se neutralizan, si no se ha hecho ya, mediante el catalizador de amina opcional en la etapa dos. Entonces se añade agua a la resina para formar una dispersión, tras lo cual se eliminan los disolventes orgánicos de la dispersión a presión reducida a temperaturas ligeramente elevadas.

45 Los documentos WO 2008-086977 (DSM) y EP0989145 (Bayer) describen cada uno procedimientos para la preparación de dispersiones de poliuretano modificado con ácidos grasos empleando ácido dimetilolpropiónico (DMPA) neutralizado con aminas volátiles para proporcionar estabilización en agua. El DMPA se acopla al alquido mediante uretanización en un disolvente no prótico en el procedimiento de SAD (véase anteriormente). Debido al carácter relativamente débil de los grupos ácido carboxílico derivados de DMPA, en estos procedimientos de SAD se necesita una cantidad relativamente grande de amina (por ejemplo, trietilamina o N-etildiisopropilamina). Esto da como resultado un producto que tiene cantidades innecesarias de VOC y una mayor tendencia a amarillear.

50 Los polímeros que contienen SSIPA y/o uretanos se describen en los siguientes documentos.

También se han preparado diversos poliésteres y alquidos usando ciertos ácidos sulfonados fuertes, tales como ácido 5-(sodiosulfo)isoftálico (también denominado aquí como "SSIPA". Sin embargo, el SSIPA se usa en cantidades pequeñas por las razones dadas aquí.

5 El documento JP1994(06)-287441 (Toyobo) describe una composición de resina de poliuretano termoplástica útil como aglutinante para medios de grabación magnéticos. Los poliuretanos se preparan haciendo reaccionar isocianatos y un poliéster preparado usando SSIPA. El poliuretano se dispersa usando un procedimiento de SAD. Aunque para preparar estos polímeros se usan sales ácidas de metales de ácido graso, los poliésteres descritos no contienen grupos ácidos grasos insaturados, y no son alquidos. Los poliuretanos descritos no son así uralquidos.

10 El documento JP2008-007717 (Toyobo) describe un procedimiento para incorporar SSIPA en un alquido. El alquido se hace reaccionar en un procedimiento de SAD para formar una resina de poliuretano que se usa con resinas de urea-formaldehído en aplicaciones de cocción. Estas resinas no se usan para formar revestimientos. El procedimiento está catalizado por aluminio, fósforo, metales alcalinos y/o metales alcalino-térreos. El uso de tales catalizadores es innecesario en la presente invención.

15 El documento US5530059 (Eastman) describe alquidos preparados usando un agente neutralizante de SSIPA y dispersado directamente. La patente no menciona que estos alquidos pueden sufrir una reacción de uretanización y/o el uso del procedimiento de SAD para formar un alquid-PUD.

20 Los documentos US6734251 (Eastman) y WO1995-02019 (DSM) describen cada uno un procedimiento en el que se incorpora SSIPA en una emulsión de una resina alquídica. Cada patente emplea un procedimiento de múltiples etapas (diferente) para superar la incompatibilidad del SSIPA muy polar con los ácidos grasos no polares. De este modo, la viscosidad, el peso molecular y la Tg de los productos que se pueden obtener mediante estos procedimientos son muy limitados. El desarrollo de la dureza y la resistencia a arañazos de estas resinas alquídicas son inferiores a los valores típicos para las PUDs modificadas con ácidos grasos preparadas usando métodos más convencionales sin SSIPA. Eastman también enseña que los alquidos se pueden reticular con isocianatos para uso en un sistema 2K. Esto es diferente de los uralquidos de la invención, que se dispersan tras la uretanización para formar un sistema 1K.

30 El documento US7968641 (Valspar) describe la preparación de una PUD usando tres tipos de monómeros. Una dispersión uralquídica, que se estabiliza usando SSIPA, se prepara con la ayuda de un monómero vinílico en un procedimiento de dispersión asistida por monómeros (MAD). Tras el emulsionamiento, los monómeros se polimerizan en una polimerización por radicales para obtener un polímero híbrido alquídico-acrílico, que se seca rápidamente a temperatura ambiente. Se sabe que la presencia de cadenas de ácidos grasos (depuradores excelentes de radicales) reducirá el grado de conversión de monómeros inaceptablemente, lo que da como resultado inevitablemente una cantidad elevada de monómero residual en el producto final. Para reducir el contenido de VOC, se requiere de este modo una etapa de post-iniciación drástica y/o la eliminación del monómero, lo que añade la complejidad y coste del procedimiento. Este documento no describe uralquidos obtenidos mediante un procedimiento de SAD.

35 El documento US2008-0026128 (TDK) describe poliésteres preparados usando SSIPA que se hacen reaccionar con isocianatos y con monómeros acrílicos curables por radiación. Las resinas se dispersan vía el procedimiento de SAD, y se usan para obtener dispositivos de grabación magnéticos. Los poliésteres descritos no contienen grupos ácidos grasos insaturados, y no son alquidos.

40 El documento WO1998-06768 (Fuller) describe un polímero de poliuretano-vinilo sulfonado, que se puede preparar mediante un procedimiento de MAD en el que se forma, vía un intermedio uretánico, un poliéster o un acrílico enlazado covalentemente. No se describen grupos ácidos grasos, y no se sugiere que el componente de poliéster puede ser un alquido.

45 El documento WO1997-19120 (Akzo Nobel) describe dispersiones de poliuretano que se estabilizan usando grupos iónicos y grupos polioxialquilénicos colgantes. Es conocido que el uso de grupos polioxialquilénicos conducirá a un reblandecimiento y a una menor resistencia al bloqueo. Las dispersiones de poliuretano de la presente invención no requieren el uso de grupos polioxialquilénicos.

50 Sorprendentemente, el solicitante ha encontrado un método para estabilizar dispersiones de uralquidos usando ácidos, parcial o totalmente neutralizados con bases no volátiles, tales como sales de metales alcalinos (tales como SSIPA) y/o sales sin las desventajas de los métodos de la técnica anterior. Las dispersiones útiles obtenidas mediante el método de la invención comprenden dispersiones de poliuretano modificadas con ácidos grasos que tienen excelente estabilidad, ausencia de propiedades de amarilleamiento, bajo (preferiblemente ningún) contenido de monómero residual, y producen revestimientos con excelentes propiedades de secado, buena resistencia a arañazos, resistencia al agua sorprendentemente buena, y/o resistencia al bloqueo sorprendentemente buena.

55 Por lo tanto, de forma amplia según la invención, se proporciona un procedimiento de dispersión asistida por disolvente (SAD) para preparar una dispersión de policondensado acuosa sustancialmente libre de disolventes, comprendiendo el procedimiento la etapa de:

(a) hacer reaccionar, en presencia de un disolvente no prótico, una mezcla de

5 (i) uno o más monómeros de policondensado, oligómeros de policondensado y/o polímeros de policondensado que comprenden una pluralidad de grupos reactivos con isocianato; en el que (opcionalmente) los monómeros, oligómeros y/o polímeros comprenden al menos 2% en peso (de los componentes totales (a)(i) y (a)(ii)) de un grupo ácido totalmente, parcialmente o no neutralizado que tiene un pKa menor que 3 (componente de ácido fuerte);

(ii) al menos un isocianato multifuncional,

para formar una mezcla de una primera resina de policondensado y el disolvente no prótico;

10 (b) opcionalmente, hacer reaccionar el primer policondensado de la etapa (a) (también representado aquí como polímero emulsionante) con al menos un monómero, oligómero y/o polímero diferente del componente (a) (el componente (b) también se representa aquí como polímero de comportamiento), para formar una segunda resina de policondensado;

(c) dispersar la primera resina de policondensado de la etapa (a) y/o la segunda resina de policondensado de la etapa (b) en un medio acuoso para formar una dispersión de policondensado acuosa;

15 (d) eliminar sustancialmente todo el disolvente no prótico de la mencionada dispersión para formar una dispersión de policondensado sustancialmente libre de disolvente;

y en el que los grupos ácido se neutralizan total o parcialmente en la etapa (a), en la etapa (b) y/o antes de dispersar el policondensado en agua.

20 Preferiblemente, en realizaciones de la presente invención, el procedimiento de la presente invención, y/o las dispersiones y/o las resinas preparadas mediante el procedimiento de la invención, pueden estar sustancialmente libres de materiales que comprenden grupos polialquilénicos, y/o están sustancialmente libres de catalizadores que comprenden aluminio, fósforo, compuestos de metales alcalinos y/o alcalino-térreos.

25 De forma amplia, en una realización preferida y/o alternativa, y/o en un aspecto de la presente invención, se proporcionan monómeros, oligómeros y/o polímeros de ácidos (opcionalmente además) fuertes adecuados (más preferiblemente monómeros de policondensado, oligómeros de policondensado y/o polímeros de policondensado) que se pueden usar en y/o se pueden añadir a la mezcla o mezclas de la etapa (a) y/o (b) en una cantidad de al menos 2% en peso (de los componentes totales (a) a (b)) que tienen en ellos un grupo ácido totalmente, parcialmente o no neutralizado que tiene un pKa menor que 3 (también denominado aquí como componente de ácido fuerte), y tales componentes de ácido fuerte se pueden usar en y/o después de la etapa (b) (en cuyo caso, los componentes de ácido fuerte en la etapa (a)(i) son opcionales, ya que pueden no ser necesarios). Cuando no hay componentes de ácidos fuertes usados en la etapa (a)(i), entonces los componentes de ácidos fuertes se añaden en y/o después de la etapa (b).

Preferiblemente, el policondensado es una poliamida y/o un poliéster, más preferiblemente poliéster, lo más preferible alquido.

35 De forma amplia, según una realización preferida de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar una dispersión de poliéster (por ejemplo uralquido) acua sustancialmente libre de disolventes, comprendiendo el procedimiento la etapa de:

(a) hacer reaccionar, en presencia de un disolvente no prótico, una mezcla de

40 (i) uno o más monómeros de poliéster, oligómeros de poliéster y/o polímeros de poliéster (por ejemplo alquidos y/o poliésteres no alquídicos), comprendiendo los polímeros una pluralidad de grupos reactivos con isocianato (por ejemplo grupos que contienen hidrógeno activo); en el que los monómeros de poliéster, los oligómeros de poliéster y/o los polímeros de poliéster comprenden al menos 2% en peso (componentes) de un grupo ácido totalmente, parcialmente o no neutralizado que tiene un pKa menor que 3.

45 (ii) al menos un isocianato multifuncional, para formar una mezcla de una primera resina de poliéster funcionalizado con isocianato (también representada aquí como poliéster emulsionante) y el disolvente no prótico; (por ejemplo, cuando el poliéster comprende un alquido, la resina de poliéster comprende una resina uralquídica)

50 (b) opcionalmente, hacer reaccionar el primer poliéster funcionalizado con isocianato de la etapa (a) (poliéster emulsionante) con al menos un monómero, oligómero y/o polímero diferente del componente (a), para formar una segunda resina de poliéster; (el componente diferente usado en la etapa (b) y/o la segunda resina de poliéster también se pueden representar aquí como componente de comportamiento o, cuando sea apropiado, polímero de comportamiento)

(c) dispersar la primera resina de poliéster funcionalizado con isocianato (poliéster emulsionante) de la etapa (a) y/o la segunda resina de poliéster (poliéster de comportamiento) de la etapa (b) en un medio acuoso para formar una dispersión de poliéster acuosa.

5 (d) eliminar sustancialmente todo el disolvente no prático de la dispersión de la etapa (c) para formar una dispersión de poliéster sustancialmente libre de disolvente.

en el que los grupos ácido se neutralizan total o parcialmente, en la etapa (a), en la etapa (b) y/o antes de dispersar el poliéster en agua.

Opcionalmente, las dispersiones de policondensado (por ejemplo poliéster) de la invención se pueden extender en la cadena usando extendedores de cadena conocidos por los expertos en la técnica.

10 Los policondensados primero y/o segundo preferidos (tales como poliésteres, por ejemplo uralquidos) de la invención tienen una polidispersidad (o PDI, definida como M_w/M_n) de más de 5, preferiblemente mayor que 7. Convenientemente, los policondensados primero y/o segundo (tales como poliésteres, por ejemplo uralquido) de la invención tienen sustancialmente la misma, preferiblemente la misma PDI.

15 Los policondensados primero y/o segundo preferidos (tales como poliésteres, por ejemplo uralquidos) de la invención tienen un peso molecular medio numérico (o M_n según se calcula como se describe aquí) de 1.000 a 1.000.000 daltons, más preferiblemente de 5.000 a 500.000 daltons, lo más preferible de 10.000 a 200.000 daltons. Convenientemente, los policondensados primero y segundo (tales como poliésteres, por ejemplo uralquidos) de la invención tienen sustancialmente el mismo, preferiblemente el mismo M_n .

20 Los policondensados primero y/o segundo preferidos (tales como poliésteres, por ejemplo uralquidos) de la invención tienen un peso molecular medio ponderal (o M_w según se mide como se describe aquí) de 1.000 a 1.000.000 daltons, más preferiblemente de 5.000 a 500.000 daltons, lo más preferible de 10.000 a 200.000 daltons. Convenientemente, los policondensados primero y segundo (tales como poliésteres, por ejemplo uralquidos) de la invención tienen sustancialmente el mismo, preferiblemente el mismo M_w .

25 Los policondensados preferidos (tales como poliésteres, por ejemplo uralquidos) de la invención se obtienen y/o son obtenibles de materiales que comprenden dos o más grupos funcionales adecuados, más preferiblemente tres o más grupos funcionales adecuados, incluso más preferiblemente cuatro o más grupos funcionales adecuados, teniendo lo más preferiblemente cuatro grupos funcionales adecuados, en los que tales grupos funcionales adecuados se pueden seleccionar de forma útil a partir de grupo o grupos hidroxilo y/o carboxi. Un ejemplo de un material funcional adecuado es pentaeritritol.

30 De forma útil, las composiciones de policondensados (tales como poliésteres, por ejemplo uralquido) de la invención están sustancialmente libres de VOC (es decir, bajo VOC), tienen buena resistencia al agua (según se mide aquí), y/o tienen buena resistencia al bloqueo (según se mide aquí).

En una realización adicional, el procedimiento de la invención comprende las etapas de

35 1) hacer reaccionar una sulfosal de un componente adecuado seleccionado de uno o más ácido, alcohol, amina, derivado de ácido de los mismos, y/o mezclas de los mismos, con un exceso de un compuesto polifuncional adecuado reactivo con la sulfosal, para formar un éster multifuncional, convenientemente un diéster;

40 2) hacer reaccionar el éster multifuncional (convenientemente un diéster) de la etapa (2) con un segundo compuesto reactivo polifuncional (que puede ser el mismo o diferente de aquel usado en la etapa (1), y, si es el mismo, se usa en cantidades adicionales de la etapa (1)) y opcionalmente monoácido o monoácidos, para formar un poliéster;

3) hacer reaccionar el poliéster de la etapa 2) con ácidos grasos, para formar un alquido

45 En la etapa (1) anterior, las sulfosales preferidas son las obtenidas de ácidos (por ejemplo, la sal sódica de ácido 5-(sulfo)isoftálico – SSIPA). Los compuestos reactivos polifuncionales preferidos son poliácidos y/o polioles, más preferiblemente polioles, tales como neopentilglicol (también denominado aquí como NPG) y/o trimetilolpropano (también denominado aquí como TMP).

50 En la etapa (2), un segundo compuesto reactivo polifuncional puede comprender preferiblemente uno o más glicoles, tales como los seleccionados de: NPG, TMP, glicerol y/o pentaeritritol, y/o uno o más diácidos, tales como los seleccionados de: anhídrido hexahidroftálico (también denominado aquí como HHPA) y/o anhídrido ftálico (también denominado aquí como PA). Los poliésteres preferidos formados a partir de la etapa (2) son poliésteres a base de SSIPA.

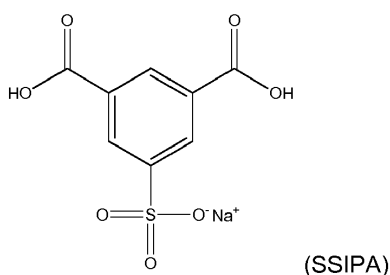
El producto preferido obtenido a partir de la etapa (3) comprende un alquido a base de SSIPA). Preferiblemente, en la etapa 3), el ácido graso se añade de forma suficientemente lenta (por ejemplo gota a gota) para mantener la compatibilidad y completar el procedimiento descrito anteriormente.

Preferiblemente, los grupos reactivos con isocianato (NCO) son hidrógenos activos, más preferiblemente están representados por X-H, en el que X representa independientemente, en cada caso, O y/o N-R, en el que R es H o hidrocarbo de C₁₋₁₀ (por ejemplo, R es H o alquilo de C₁₋₄).

5 De forma útil, el disolvente no prótico usado en la etapa (i) tiene un punto de ebullición (en condiciones atmosféricas) menor que 125°C.

Preferiblemente, el componente (i) comprende uno o más monómeros, oligómeros y/o polímeros diferentes que contienen un resto X-H, más preferiblemente comprende un oligómero y/o polímero seleccionado de acrílico, poliéster y/o alquido.

10 Preferiblemente, el resto ácido (componente (iii)) comprende un grupo ácido fuerte neutralizado o parcialmente neutralizado, seleccionado de restos sulfonados, restos fosfonados, y/o derivados de los mismos, más preferiblemente es un ácido sulfonado aromático o una sal del mismo, incluso más preferiblemente es una sulfosal de metal alcalino de un ácido bencenodicarboxílico y/o ésteres del mismo, tales como ésteres dialquílicos, por ejemplo el éster dimetílico. La más preferida es la sal sódica de ácido 5-(sulfo)isoftálico (SSIPA), y se representa mediante la fórmula:



15 De forma útil, cuando un resto que comprende un grupo ácido (total o parcialmente neutralizado) que tiene un pKa menor que 3 (componente (iii)) está presente en la misma macromolécula que forma un polímero reactivo con NCO (o parte del mismo), el grupo reactivo con NCO y los grupos ácido están situados sobre él de manera que sean sustancialmente incapaces de reaccionar entre sí (por ejemplo mediante impedimento estérico y/o distancia entre ellos), y/o el grupo ácido fuerte no es reactivo con NCO (por ejemplo, se neutraliza completamente para eliminar cualesquiera grupos de hidrógeno activo).

20

En una realización alternativa, el grupo ácido puede comprender un resto de DMPA, opcionalmente neutralizado parcial o totalmente.

25 En una realización de la invención, el procedimiento comprende las etapas de hacer reaccionar un exceso de glicol con SSIPA, y esterificar después el producto con glicoles, poliácidos y ácido graso derivado y/o derivable de alquido, hacer reaccionar, en una reacción de uretano, el alquido resultante con diisocianato (por ejemplo diisocianato de isoforona – también denominado aquí como IPDI) y opcionalmente poliol en presencia de un disolvente no prótico (por ejemplo acetona) para obtener un segundo alquido como una resina intermedia, y emulsionar la resina usando dispersión asistida por disolvente (SAD), para formar una dispersión acuosa de una resina uralquídica. Los

30 productos resultantes están libres de VOC, y muestran una tendencia reducida al amarilleamiento, en comparación con los neutralizados con aminas, una resistencia mejorada al agua, en comparación con los neutralizados con sales, y una excelente resistencia al bloqueo.

En una realización, el procedimiento de la invención comprende las etapas de

- 1) hacer reaccionar SSIPA con un exceso de NPG y/o TMP, para formar un diéster.
- 35 2) hacer reaccionar el diéster de la etapa (2) con glicoles (por ejemplo NPG, TMP, glicerol y/o pentaeritritol), diácidos (por ejemplo HHPA, PA) y monoácidos adicionales para formar un alquido a base de SSIPA. Estos monoácidos tienen que ser añadidos lentamente a fin de mantener la compatibilidad.
- 40 3) hacer reaccionar, en acetona, el alquido a base de SSIPA con isocianato (por ejemplo IPDI) y dioles (por ejemplo NPG y/o 1,3/1,4-ciclohexanodimetanol (también denominado aquí como CHDM) para formar un uralquido (también representado aquí como el “alquido emulsionante”);
- 4) hacer reaccionar el uralquido de la etapa (3) (“alquido emulsionante”) con un alquido diferente (también representado aquí como el “alquido de comportamiento”), para formar (tras la conversión deseada) un producto;
- 5) dispersar en agua el producto de la etapa (4);
- 45 6) opcionalmente, eliminar VOC de la dispersión de la etapa (5) para obtener una dispersión uralquídica sustancialmente libre de VOC.

- Una ventaja de comportamiento adicional de la PUD a base de SSIPA, en comparación con una PUD neutralizada con una amina, es una resistencia mejorada al amarilleamiento. Otra ventaja es que una PUD a base de SSIPA tiene una resistencia al agua muy buena, mientras que una PUD tradicional obtenida con ácido dimetilolpropiónico neutralizado con una sal como NaOH, KOH o LiOH tiene una mala resistencia al agua. Sorprendentemente, incluso una cantidad incrementada dos veces de SSIPA, en comparación con KOH (sobre una base molar), todavía conduce a una excelente resistencia al agua.
- Los siguientes componentes pueden estar presentes preferiblemente en las siguientes cantidades en peso dadas como partes en peso o porcentajes en peso de la cantidad total de componentes cuando están presentes.
- Preferiblemente, el componente (i) (monómero, oligómeros y polímero reactivos con isocianato) está presente en una cantidad de 15 a 98, más preferiblemente de 20 a 60, lo más preferible 30 a 50 en peso.
- Preferiblemente, el componente (i) comprende 2-20%, más preferiblemente 4-15%, lo más preferible 5-10% en peso de un grupo ácido totalmente, parcialmente o no neutralizado que tiene un pKa menor que 3.
- Preferiblemente, el componente (ii) (el poliisocianato) está presente en una cantidad de 2 a 50, más preferiblemente de 4 a 25, lo más preferible 6 a 15 en peso.
- Preferiblemente, el componente (iii) (monómero, oligómeros, polímero opcionalmente diferentes) está presente en una cantidad de 0 a 85, más preferiblemente de 20 a 60, lo más preferible 30 a 50 en peso.
- El término ácido significa preferiblemente un compuesto o resto que tiene grupos dispersantes aniónicos con un pKa < 3), tal como un ácido sulfonado o fosfonado, que en las condiciones (en las que se prepara la dispersión de poliuretano) estabilizará el polímero. Los ácidos preferidos para uso en la presente invención tienen un pKa < 2,5, más preferiblemente < 2,0, lo más preferible < 1,5, por ejemplo alrededor de 1,2. Las sales de metales alcalinos preferidas comprenden cationes tales como potasio, sodio y/o litio.
- Los grupos dispersantes aniónicos preferidos son grupos ácido de fosfato, fosfonato, sulfonato o sulfato. Los grupos dispersantes aniónicos potencialmente preferidos son precursores para los grupos dispersantes aniónicos descritos aquí, es decir, grupos que en las condiciones de la etapa (a) se transformarán en los grupos dispersantes aniónicos. Los grupos dispersantes aniónicos más preferidos son grupos ácido sulfónico. Preferiblemente, la conversión a la forma salina del ácido fuerte se logra mediante neutralización de grupos aniónicos con un agente neutralizante de metal alcalino.
- Las dispersiones de poliuretano de la invención se pueden preparar convencionalmente, (excepto que se indique de otro modo aquí) usando polioles e isocianatos convencionales.
- Por ejemplo, el poliisocianato usado en la presente invención como componente uno se puede seleccionar de los descritos en el documento WO2007-006586 como componente (i) de poliisocianato (véase desde la página 7, línea 33, hasta la página 8, línea 20 – incorporándose aquí este pasaje como referencia).
- Por ejemplo, los polímeros reactivos con NCO pueden comprender polioles reactivos con NCO (sujeto a los otros requisitos para estos componentes especificados aquí) seleccionados de los descritos en el documento WO2007-006586 como componentes (ii), (iii) y/o (iv) (véase desde la página 8, línea 30, hasta la página 9, línea 24 - incorporándose también aquí este pasaje como referencia)
- Los poliisocianatos adecuados pueden comprender poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o poliisocianatos modificados mediante la introducción de restos de uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina, uretdiona o isocianurato. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de α,α' -tetrametilxileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, poliisocianatos de polimetilén polifenilo, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, isocianato de 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilo, diisocianato de 1,5-naftileno, Desmodur HDTLV, y mezclas de los mismos. Los poliisocianatos preferidos son diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano, diisocianato de tolueno y diisocianato de 4,4'-difenilmetano.
- Los polioles adecuados pueden comprender propilenglicoles, copolímeros de poli(óxido de propileno/óxido de etileno), politetrahidrofurano, polibutadieno, polibutadieno hidrogenado, polisiloxano, poliésteres de poliamidas, compuestos de polioxietileno reactivos con isocianato, poliéster, poliéter, poliéter éster, policaprolactona, politioéter, policarbonato, polietercarbonato, poliacetal y polioles de poliolefinas.
- Opcionalmente, se puede añadir un tensioactivo adicional para facilitar la dispersión del uretano; sin embargo, esto no se prefiere ya que tiene un efecto perjudicial sobre la resistencia al agua y sobre el desarrollo de la dureza.
- Las composiciones preferidas de la invención tienen índices de acidez bajos (AV), más preferiblemente el AV de la composición total está por debajo de 10, lo más preferible por debajo de 1 mg KOH/g.

Se aprecia que ciertas características de la invención, que se describen por claridad en el contexto de realizaciones separadas, también se pueden proporcionar en combinación con una única realización. Por el contrario, diversas características de la invención, que se describen por brevedad en el contexto de una única realización, también se pueden proporcionar de forma separada o en cualquier subcombinación adecuada.

- 5 El objeto de la presente invención es resolver algunos o todos los problemas o desventajas (tales como los identificados a lo largo de esta solicitud) con la técnica anterior.

Excepto que el contexto indique claramente otra cosa, como se usa aquí, las formas en plural de los términos aquí se han de interpretar que incluyen la forma singular, y viceversa.

- 10 La expresión “que comprende”, como se usa aquí, se entenderá que significa que la lista siguiente no es exhaustiva, y puede incluir o no cualesquiera otros apartados adecuados adicionales, por ejemplo una o más características, componentes, ingredientes y/o sustituyentes adicionales, según sea apropiado.

- 15 Se entenderá que los términos eficaz, aceptable, activo y/o adecuado (por ejemplo con referencia a cualquier procedimiento, uso, método, aplicación, preparación, producto, material, formulación, compuesto, monómero, oligómero, precursor de polímero, y/o polímeros descritos aquí, según sea apropiado) se refieren a aquellas características de la invención que, si se usan de la manera correcta, proporcionan las propiedades requeridas a quienes se añaden y/o incorporan para ser de utilidad como se describe aquí. Tal utilidad puede ser directa, por ejemplo cuando un material tiene las propiedades requeridas para los usos mencionados anteriormente, y/o indirecta, por ejemplo cuando un material tiene uso como un intermedio sintético y/o herramienta de diagnóstico en la preparación de otros materiales de utilidad directa. Como se usan aquí, estos términos también significan que un grupo funcional es compatible con producir productos finales eficaces, aceptables, activos y/o adecuados.
- 20

Una utilidad preferida de la presente invención comprende como componente de una composición de revestimiento.

- 25 En la discusión de la invención aquí, excepto que se señale lo contrario, la descripción de valores alternativos para el límite superior e inferior del intervalo permitido de un parámetro, acoplado con una indicación de que uno de dichos valores es más preferido que el otro, se ha de interpretar como una declaración implícita de que cada valor intermedio de dicho parámetro, que cae entre el más preferido y el menos preferido de dichas alternativas, es en sí mismo preferido a dicho valor menos preferido y también a cada valor menos preferido y dicho valor intermedio.

- 30 Para todos los límites superior y/o inferior de cualesquiera parámetros dados aquí, el valor límite está incluido en el valor para cada parámetro. También se entenderá que todas las combinaciones de valores límite mínimos y máximos preferidos y/o intermedios de los parámetros descritos aquí en diversas realizaciones de la invención también se pueden usar para definir intervalos alternativos para cada parámetro para otras diversas realizaciones y/o preferencias de la invención, tanto si la combinación de tales valores se ha descrito específicamente aquí o no.

- 35 De este modo, por ejemplo, una sustancia que se señala que está presente aquí en una cantidad de 0 a “x” (por ejemplo, en unidades de masa y/o % en peso) significa (excepto que el contexto indique claramente otra cosa) que engloba dos alternativas, en primer lugar, una alternativa más amplia que la sustancia puede opcionalmente no estar presente (cuando la cantidad es cero) o está presente solamente en una cantidad insignificante por debajo de la que se puede detectar. Una segunda alternativa preferida (representada mediante una cantidad menor de cero en un intervalo para cantidad de sustancias) indica que la sustancia está presente, y cero indica que la cantidad menor es una cantidad en trazas muy pequeña, por ejemplo cualquier cantidad suficiente para ser detectada mediante técnicas analíticas convencionales adecuadas, y más preferiblemente cero representa que el límite inferior de la cantidad de sustancia es mayor o igual a 0,001% en peso (calculado como se describe aquí).
- 40

- 45 Se entenderá que la suma total de cualesquiera cantidades expresadas aquí como porcentajes no puede (salvo errores de redondeo) exceder 100%. Por ejemplo, la suma de todos los componentes que la composición de la invención (o parte o partes de ella) comprende puede, cuando se expresa como un porcentaje en peso (u otro) de la composición (o la misma parte o partes de la misma), sumar 100%, salvo errores de redondeo. Sin embargo, cuando una lista de componentes no es exhaustiva, la suma del porcentaje para cada uno de tales componentes puede ser menor que 100%, para permitir un cierto porcentaje para cantidad o cantidades adicionales de cualquier componente o componentes adicionales que pueden no describirse explícitamente aquí.

- 50 En la presente invención, excepto que el contexto indique claramente otra cosa, una cantidad de un ingrediente señalado por estar presente en la composición de la invención cuando se expresa como un porcentaje en peso, se calcula en base a la cantidad total de monómeros en la composición, que es equivalente a 100% tras la reacción. Por conveniencia, ciertos ingredientes no monoméricos que caen fuera de las definiciones de cualquiera de los componentes aquí también se pueden calcular como porcentajes en peso en base al monómero total (es decir, cuando el peso de monómeros totales solo se ajuste a 100%). Puesto que el % en peso de los monómeros, por definición, suma 100%, se observará que el uso de valores de % en peso en base a los monómeros, para los ingredientes no monoméricos, significará que los porcentajes totales excederán 100%. De este modo, las cantidades de ingredientes no monoméricos expresadas como porcentajes en peso basados en monómeros se pueden considerar que proporcionan una relación para las cantidades en peso de estos ingredientes con respecto al peso total de los monómeros que se usa solamente como una referencia para el cálculo, en lugar de como un porcentaje
- 55

estricto. Otros ingredientes no se excluyen de la composición, y los porcentajes en peso basados en los monómeros totales no se deben confundir con los porcentajes en peso de la composición total.

El término "sustancialmente", como se usa aquí, puede referirse a una cantidad o entidad para implicar una cantidad o proporción grande de la misma. Cuando es relevante en el contexto en el que se usa se puede entender que sustancialmente significa cuantitativamente (en relación con cualquier cantidad o entidad a la que se refiere en el contexto de la descripción), comprendiendo una proporción de al menos 80%, preferiblemente al menos 85%, más preferiblemente al menos 90%, lo más preferible al menos 95%, especialmente al menos 98%, por ejemplo alrededor de 100% del conjunto relevante. Por analogía, la expresión "sustancialmente libre" puede significar de forma similar que la cantidad o entidad a la que se refiere comprende no más de 20%, preferiblemente no más de 15%, más preferiblemente no más de 10%, lo más preferible no más de 5%, especialmente no más de 2%, por ejemplo alrededor de 0% del conjunto relevante.

Los términos sinónimos sustituyente orgánico, resto y/o grupo orgánico, como se usan aquí (también abreviados aquí como organo), representan cualquier resto univalente o multivalente (opcionalmente unido a uno o más restos adicionales) que comprende uno o más átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos adicionales. Los grupos orgánicos pueden comprender grupos organoheterilo (también conocidos como grupos de organoelementos) que comprenden grupos univalentes que contienen carbono, que de este modo son orgánicos, pero que tienen su valencia libre en un átomo distinto del carbono (por ejemplo, grupos organotío). Los grupos orgánicos pueden comprender, como alternativa, o adicionalmente, grupos organilo que comprenden cualquier grupo sustituyente orgánico, independientemente del tipo funcional, que tiene una valencia libre en un átomo de carbono. Los grupos orgánicos también pueden comprender grupos heterocíclico, que comprenden grupos univalentes formados eliminando un átomo de hidrógeno de cualquier átomo anular de un compuesto heterocíclico: (un compuesto cíclico que tiene como miembros del anillo átomos de al menos dos elementos diferentes, siendo uno de ellos en este caso el carbono). Preferiblemente, los átomos no de carbono en el grupo orgánico se pueden seleccionar de: hidrógeno, halo, fósforo, nitrógeno, oxígeno, silicio y/o azufre, más preferiblemente de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, fósforo y/o azufre.

Los grupos orgánicos más preferidos comprenden uno o más de los siguientes restos que contienen carbono: alquilo, alcoxi, alcanilo, carboxi, carbonilo, formilo y/o combinaciones de los mismos, opcionalmente en combinación con uno o más de los siguientes restos que contienen heteroátomos: oxo, tio, sulfino, sulfonilo, amino, imino, nitrilo, y/o combinaciones de los mismos. Los grupos orgánicos incluyen todas las combinaciones químicamente posibles en el mismo resto de una pluralidad (preferiblemente dos) de los restos que contienen carbono y/o que contienen heteroátomos mencionados anteriormente (por ejemplo, alcoxi y carbonilo, si están directamente unidos entre sí, representan un grupo alcocarbonilo).

El término alquilo o su equivalente (por ejemplo, alq), como se usa aquí, se puede sustituir fácilmente, cuando sea apropiado y excepto que el contexto indique claramente otra cosa, por términos que engloban cualquier otro grupo hidrocarbo, tales como los descritos aquí (por ejemplo que comprende dobles enlaces, triples enlaces, restos aromáticos (tales como, respectivamente, alqueno, alquino y/o arilo), y/o combinaciones de los mismos (por ejemplo aralquilo), así como cualquier especie hidrocarbo multivalente que enlaza dos o más restos (tales como radicales hidrocarbilo bivalentes, por ejemplo alquilo).

Cualquier grupo o resto radical mencionado aquí (por ejemplo como un sustituyente) puede ser un radical multivalente o uno monovalente, excepto que se señale de otro modo o el contexto indique claramente otra cosa (por ejemplo, un resto hidrocarbilo bivalente que enlaza otros dos restos). Sin embargo, cuando se indican aquí, tales grupos monovalentes o multivalentes todavía pueden comprender sustituyentes opcionales. Un grupo que comprende una cadena de tres o más átomos significa un grupo en el que la cadena, en todo o en parte, puede ser lineal, ramificada, y/o formar un anillo (incluyendo anillos espiro y/o condensados). El número total de ciertos átomos se especifica para ciertos sustituyentes, por ejemplo organo de C_{1-N} significa un resto organo que comprende de 1 a N átomos de carbono. En cualquiera de las fórmulas aquí, si uno o más sustituyentes no se indica como unido a cualquier átomo particular en un resto (por ejemplo en una posición particular a lo largo de una cadena y/o anillo), el sustituyente puede sustituir cualquier H y/o puede estar situado en cualquier posición disponible en el resto que sea químicamente adecuada y/o eficaz.

Preferiblemente, cualquiera de los grupos organo enunciados aquí comprende de 1 a 36 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 18. Se prefiere particularmente que el número de átomos de carbono en un grupo organo sea de 1 a 12, especialmente de 1 a 10, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono.

Como se usa aquí, los términos químicos (distintos de los nombres IUPAC para compuestos identificados específicamente) que comprenden características que se dan entre paréntesis – tales como (alquil)acrilato, (met)acrilato y/o (co)polímero, representan que aquella parte entre paréntesis es opcional según lo dicte el contexto; así, por ejemplo, el término (met)acrilato significa tanto metacrilato como acrilato.

Ciertos restos, especies, grupos, unidades de repetición, compuestos, oligómeros, polímeros, materiales, mezclas, composiciones y/o formulaciones, que comprenden y/o se usan en parte o en toda la invención como se describe aquí, pueden existir como una o más formas diferentes, tales como cualquiera de aquellas en la siguiente lista no

5 exhaustiva: estereoisómeros (tales como enantiómeros (por ejemplo formas E y/o Z), diastereoisómeros y/o isómeros geométricos); tautómeros (por ejemplo formas ceto y/o enol), confórmers, sales, zwitteriones, complejos (tales como quelatos, clatratos, compuestos corona, quiptandos/criptados, compuestos de inclusión, compuestos de intercalación, compuestos intersticiales, complejos ligados, complejos organometálicos, complejos no estequiométricos, aductos π , solvatos y/o hidratos); formas isotópicamente sustituidas, configuraciones poliméricas [tales como homo- o copolímeros, polímeros al azar, de injerto y/o de bloques, polímeros lineales y/o ramificados (por ejemplo de estrella y/o ramificados lateralmente), polímeros reticulados y/o en redes, polímeros obtenibles a partir de unidades de repetición di- y/o trivalentes, dendrímeros, polímeros de diferente tacticidad (por ejemplo polímeros isotácticos, sindiotácticos o atácticos)]; polimorfos (tales como formas intersticiales, formas cristalinas y/o formas amorfas), diferentes fases, disoluciones sólidas; y/o combinaciones de los mismos y/o mezclas de los mismos cuando sea posible. La presente invención comprende y/o usa todas las citadas formas que son eficaces como se define aquí.

15 Los polímeros de la presente invención se pueden preparar mediante uno o más precursores poliméricos adecuados, que pueden ser orgánicos y/o inorgánicos, y pueden comprender cualquier (co)monómero(s), (co)polímero(s) [incluyendo homopolímero(s)] y mezclas de los mismos adecuados que comprenden restos que son capaces de formar un enlace con el precursor o precursores poliméricos o con cada precursor o precursores poliméricos para proporcionar extensión de la cadena, y/o capaces de reticularse con otro del precursor o precursores poliméricos o cada precursor o precursores poliméricos vía un enlace o enlaces directos como se indica aquí.

20 Los precursores poliméricos de la invención pueden comprender uno o más monómeros, oligómeros, polímeros; mezclas de los mismos y/o combinaciones de los mismos que tienen funcionalidad polimerizable adecuada. Se entenderá que, excepto que el contexto dicte otra cosa, el término monómero, como se usa aquí, engloba la expresión precursor polimérico, y no excluye necesariamente los monómeros, que pueden ser ellos mismos de carácter polimérico y/u oligomérico.

25 Un monómero es un compuesto sustancialmente monodisperso de un peso molecular bajo (por ejemplo menos de mil g/mol), que es capaz de ser polimerizado.

30 Un polímero es una mezcla polidispersa de macromoléculas de peso molecular grande (por ejemplo, muchos miles de g/mol) preparadas mediante un método de polimerización, en la que las macromoléculas comprenden la repetición múltiple de unidades más pequeñas (que pueden ser en sí mismas monómeros, oligómeros y/o polímeros), y en la que (excepto que las propiedades dependan críticamente de detalles finos de la estructura molecular), la adición o eliminación de una o unas pocas de estas unidades tiene un efecto insignificante sobre las propiedades de la macromolécula.

35 Un oligómero es una mezcla polidispersa de moléculas que tienen un peso molecular intermedio entre un monómero y un polímero, comprendiendo las moléculas una pequeña pluralidad de unidades monoméricas, la eliminación de una o unas pocas de las cuales variaría significativamente las propiedades de la molécula.

Dependiendo del contexto, el término polímero puede englobar oligómero o no.

40 El precursor polimérico de y/o usado en la invención se puede preparar mediante síntesis directa o (si el precursor polimérico es en sí mismo polimérico) mediante polimerización. Si un polímero polimerizable es él mismo usado como un precursor polimérico de y/o usado en la invención, se prefiere que tal precursor polimérico tenga una baja polidispersidad, más preferiblemente que sea sustancialmente monodisperso, para minimizar las reacciones secundarias, el número de subproductos y/o la polidispersidad de cualquier material polimérico formado a partir de este precursor polimérico. El precursor o precursores poliméricos pueden ser sustancialmente no reactivos a temperaturas y presiones normales.

45 Los sustituyentes en la unidad de repetición de un polímero y/u oligómero se pueden seleccionar para mejorar la compatibilidad de los materiales con los polímeros y/o resinas en los que se formulan y/o incorporan para los usos descritos aquí. De este modo, el tamaño y longitud de los sustituyentes se pueden seleccionar para optimizar el enmarañamiento o interlocalización física con la resina, o pueden comprender o no otras entidades reactivas capaces de reaccionar químicamente y/o reticularse con tales otras resinas según sea apropiado.

50 Otro aspecto de la invención proporciona ampliamente una composición de revestimiento que comprende los polímeros de la presente invención y/o como se describen aquí.

Un aspecto adicional de la invención proporciona un revestimiento obtenido u obtenible a partir de una composición de revestimiento de la presente invención.

Todavía otro aspecto de la invención proporciona ampliamente un sustrato y/o artículo que tiene revestido sobre él una composición de revestimiento (opcionalmente curada) de la presente invención.

55 Todavía un aspecto adicional de la invención proporciona ampliamente un método para usar polímeros de la presente invención y/o como se describen aquí, para preparar una composición de revestimiento.

Aún un aspecto adicional de la invención proporciona ampliamente un método para preparar un sustrato y/o artículo revestido, que comprende las etapas de aplicar una composición de revestimiento de la presente invención al sustrato y/o artículo, y opcionalmente curar dicha composición in situ para formar un revestimiento curado sobre él. El curado se puede hacer por cualquier medio adecuado, tal como térmicamente, oxidativo, mediante radiación, y/o mediante el uso de un agente de reticulación.

Las composiciones de revestimiento preferidas son composiciones de revestimiento con disolventes o composiciones de revestimiento acuosas, más preferiblemente son composiciones de revestimiento acuosas.

Las composiciones de la invención son particularmente útiles como, o para proporcionar, el componente principal de formulaciones de revestimiento (es decir, una composición destinada a la aplicación a un sustrato sin tratamiento o adiciones posteriores a él), tales como composiciones de revestimiento protectoras o decorativas (por ejemplo, pintura, laca o barniz), en el que una composición preparada inicialmente se puede diluir opcionalmente además con agua y/o disolventes orgánicos, y/o se puede combinar con ingredientes adicionales, o puede estar en forma más concentrada mediante evaporación opcional de agua y/o componentes orgánicos del medio líquido de una composición preparada inicialmente.

Las composiciones de la invención se pueden usar en diversas aplicaciones, y para tales fines se pueden combinar o formular opcionalmente además con otros aditivos y/o componentes, tales como desespumantes, agentes de control de la reología, espesantes, agentes dispersantes y/o estabilizantes (habitualmente tensioactivos y/o emulsionantes), agentes humectantes, cargas, extendedores, fungicidas, bactericidas, disolventes o codisolventes coalescentes y humectantes (aunque normalmente no se requieren disolventes), plastificantes, agentes anticongelantes, ceras, colorantes, pigmentos, tintes, estabilizantes del calor, agentes niveladores, agentes anti-cráteres, cargas, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de la radiación UV, antioxidantes, diluyentes reactivos, agentes neutralizantes, promotores de la adhesión, y/o cualesquiera mezclas adecuadas de los mismos.

Los aditivos y/o componentes y similares mencionados anteriormente se pueden introducir en cualquier etapa del proceso de producción, o subsiguientemente. Es posible incluir retardantes de la llama (tales como óxido de antimonio), para potenciar las propiedades retardantes de la llama.

Las composiciones de la invención también se pueden mezclar con otros polímeros, tales como polímeros vinílicos, alquidos (saturados o insaturados), poliésteres y o poliuretanos.

La composición de revestimiento de la invención se puede aplicar a una variedad de sustratos, incluyendo madera, cartón, metales, piedra, hormigón, vidrio, tela, cuero, papel, plástico, espuma, y similar, mediante cualquier método convencional que incluye cepillado, inmersión, revestimiento en flujo, pulverización, y similar. La composición de revestimiento de la invención también se puede usar para revestir las superficies interiores y/o exteriores de artículos tridimensionales. Las composiciones de revestimiento de la invención también se pueden usar, apropiadamente formuladas si es necesario, para la provisión de películas, abrillantadores, barnices, lacas, pinturas, tintas y adhesivos. Sin embargo, son particularmente útiles y adecuadas para proporcionar la base de revestimientos protectores para sustratos que comprenden madera (por ejemplo suelos de madera), plástico, materiales poliméricos, papel y/o metal.

El medio portador se puede eliminar de las composiciones de la invención una vez que se han aplicado a un sustrato al dejarlas secar de forma natural a temperatura ambiente, o el proceso de secado se puede acelerar mediante calor. La reticulación se puede desarrollar al dejar reposar durante un período prolongado a temperatura ambiente (varios días), o calentando a una temperatura elevada (por ejemplo 50°C) durante un período de tiempo mucho más corto.

Muchas otras variaciones de las realizaciones de la invención serán manifiestas para los expertos en la técnica, y tales variaciones están contempladas dentro del alcance amplio de la presente invención.

Otros aspectos de la invención y sus características preferidas se dan en las reivindicaciones aquí.

Las composiciones y dispersiones de la invención incluyen ventajosamente una o más sales secantes. Las sales secantes son bien conocidas por aquellos expertos en la técnica para mejorar adicionalmente el curado al aire en sustancias insaturadas formadoras de película. Dicho de forma general, las sales secantes son jabones metálicos, estos son sales de metales y ácidos carboxílicos de cadena larga. Se piensa que los iones metálicos efectúan la acción de curado en el revestimiento de película, y los componentes del ácido graso confieren compatibilidad en el medio de revestimiento. Los metales secantes más importantes son cobalto, manganeso, circonio, plomo y calcio. El nivel de sales secantes en la composición es típicamente aquel para proporcionar una cantidad de metales en el intervalo de 0,02 a 0,5% en peso, basado en el peso de la resina uralquídica. Las sales secantes se suministran convencionalmente como disoluciones en aguarrás mineral, para uso en sistemas alquídicos portados por disolventes. Sin embargo, se pueden usar de forma bastante satisfactoria en dispersiones de revestimiento acuosas, puesto que normalmente se pueden dispersar en tales sistemas de manera bastante fácil. Las sales secantes se pueden incorporar en la composición o dispersión en cualquier etapa conveniente. Por ejemplo, se puede añadir a la resina uralquídica, junto con cualquier amina neutralizante (o amoníaco), si se usa, antes de la dispersión en agua.

CONDICIONES ESTÁNDAR

Como se usa aquí, excepto que el contexto indique otra cosa, condiciones estándar (por ejemplo para secar una película) significa una humedad relativa de $50\% \pm 5\%$, temperatura ambiente (que significa aquí una temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$) y un caudal de aire de \leq (menor o igual a) $0,1 \text{ m/s}$.

5 RESISTENCIA AL AGUA

Las pinturas se aplican mediante un aplicador de película sobre un panel de vidrio. Los paneles de ensayo revestidos se secan a temperatura ambiente durante 24 horas. Sobre estas películas se aplicaron con una pipeta tres gotas de agua desmineralizada con un diámetro de aproximadamente 10 mm, asegurándose de que la distancia hasta el borde del revestimiento y a las otras gotas es al menos 10 mm.

- 10 Después del período deseado (estándar 30 min., 1 hora y 3 horas), las gotas de agua se retiran cuidadosamente con un tejido de papel. Se observa el daño visible del revestimiento, y se comprueba la recuperación de la película en las manchas 24 horas después de la eliminación de la mancha de agua. Se le da una clasificación de 5 (= excelente) a 0 (= pobre).

RESISTENCIA AL BLOQUEO

- 15 Las pinturas se aplican sobre una lámina Leneta (Panel de Ensayo de Lavado Negro) usando una varilla de alambre con un grosor de película húmeda de 100 micrómetros. Los paneles de ensayo revestidos se secan a temperatura ambiente durante 24 horas. De las películas, se cortan trozos de $2 \times 2 \text{ cm}$ y se prensan juntos, enfrentándose la película de pintura a otra película de pintura, durante 2 horas a 50°C . Se usó una presión de 250 g/cm^2 . Los trozos se separaron manualmente, y se evaluó el grado de daño al revestimiento (0 = muy pobre, 5 = excelente) y el porcentaje de la superficie que se deslaminó realmente de la Leneta.
- 20

DUREZA KÖNIG

Las pinturas se aplicaron usando un aplicador de película con un tamaño de espacio de 100 micrómetros sobre un panel de vidrio. Los paneles de ensayo revestidos se secan a temperatura ambiente, y la dureza, en segundos, se determina usando un aparato medidor de péndulo König después de 1, 7 y 28 días.

25 BRILLO

Las pinturas se aplican usando un aplicador de película con un tamaño de espacio de 100 micrómetros sobre PVC blanco. Los paneles de ensayo revestidos se secan a temperatura ambiente, y se determina el brillo a 20° , 60° y 85°C tras 1, 7 y 28 días.

AMARILLEAMIENTO

- 30 Las pinturas se aplican usando un aplicador de película con un tamaño de espacio de 100 micrómetros sobre una lámina Leneta (Panel de Ensayo de Lavado Negro). Los paneles de ensayo revestidos se secan a temperatura ambiente. El color se mide según CieLab (valor L, valor a, valor b) después de 7 días, tras lo cual el panel se coloca en una estufa a 50°C . Nuevamente, el color se mide después de 1, 2 y 3 semanas. El amarilleamiento se determina como delta b como cambio en el valor b después de 3 semanas, en comparación con la medida inicial.

35 SECADO

Las pinturas se aplican usando un aplicador de película con un tamaño de espacio de 100 micrómetros sobre vidrio. Los paneles de ensayo revestidos se secan a temperatura ambiente. Para determinar el tiempo libre de pegajosidad, se presiona un trozo de lana de algodón sobre la superficie pintada, con un peso de 1 kg durante 10 segundos. Tras retirar el peso, el panel de vidrio se voltea. Cuando la lana de algodón cae sin que se peguen trozos a la superficie, el revestimiento ha alcanzado su tiempo libre de pegajosidad.

40

CONTENIDO DE SÓLIDOS

- 45 El contenido de sólidos de una dispersión acuosa de la invención está habitualmente en el intervalo de alrededor de 20 a 65% en peso (% en peso), en una base en peso total, más habitualmente 30 a 55% en peso. Si se desea, el contenido de sólidos se puede ajustar añadiendo agua o eliminando agua (por ejemplo, mediante destilación o ultrafiltración).

VALOR DE pH

El valor del pH de la dispersión de la invención puede ser de 2 a 10, y sobre todo es de 5 a 9,5.

PESO MOLECULAR

Excepto que el contexto dicte claramente otra cosa, la expresión peso molecular de un polímero u oligómero, como se usa aquí, representa el peso molecular medio ponderal (también representado como Mw). El Mw se puede medir mediante cualquier método convencional adecuado, por ejemplo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC – realizada de forma similar al método de GCMS descrito anteriormente) y/o mediante el método de SEC descrito más abajo. Se prefiere el método de GPC

Determinación del peso molecular de un polímero usando SEC

El peso molecular de un polímero también se puede determinar usando cromatografía de exclusión molecular (SEC) con tetrahidrofurano como eluyente o con 1,1,1,3,3,3 hexafluoro isopropanol como eluyente.

1) tetrahidrofurano

Los análisis de SEC se llevaron a cabo en un Alliance Separation Module (Waters 2690), que incluye una bomba, un autoinyector, un desgasificador, y un horno de columna. El eluyente fue tetrahidrofurano (THF) con la adición de 1,0% en volumen de ácido acético. El volumen de inyección fue 150 µl. El caudal se estableció a 1,0 ml/min. Se aplicaron tres PL MixedB (Polymer Laboratories) con una columna de guarda (3 µm PL), a una temperatura de 40°C. La detección se llevó a cabo con un detector del índice de refracción diferencial (Waters 410). Las disoluciones de muestra se prepararon con una concentración de 20 mg de sólidos en 8 ml de THF (+ 1% en volumen de ácido acético), y las muestras se disolvieron durante un período de 24 horas. La calibración se llevó a cabo con ocho patrones de poliestireno (Polymer Standard Services), que oscilan de 500 a 4.000.000 g/mol. El cálculo se llevó a cabo con el software Millennium 32 (Waters), con una curva de calibración de tercer orden. Las masas molares obtenidas son masas molares equivalentes de poliestireno (g/mol).

2) 1,1,1,3,3,3 hexafluoro isopropanol

Los análisis de SEC se llevaron a cabo en un Waters Alliance 2695 (bomba, desgasificador y automuestreador), con un detector del índice de refracción diferencial Shodex RI 101 y un horno de columna Shimadzu CTO 20AC. El eluyente fue 1,1,1,3,3,3 hexafluoro isopropanol (HFIP) con la adición de trifluoroacetato de potasio 0,2M (KTFA). El volumen de inyección fue 50 µl. El caudal se estableció a 0,8 ml/min. Se aplicaron dos columnas de PSS PFG Linear XL (Polymer Standards Service) con una columna de guarda (PFG PSS), a una temperatura de 40°C. La detección se llevó a cabo con un detector del índice de refracción diferencial. Las disoluciones de muestra se prepararon con una concentración de 5 mg de sólidos en 2 ml de HFIP (+ KTFA 0,2M), y las muestras se disolvieron durante un período de 24 horas. La calibración se lleva a cabo con once patrones de polimetacrilato de metilo (Polymer Standard Services), que oscilan de 500 a 2.000.000 g/mol. El cálculo se llevó a cabo con el software Empower Pro (Waters) con una curva de calibración de tercer orden. La distribución de masas molares se obtiene vía calibración convencional, y las masas molares son masas molares equivalentes de polimetacrilato de metilo (g/mol).

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente los procedimientos y composiciones de la presente invención. Estos ejemplos son solamente ilustrativos, y no están destinados a limitar de ningún modo el alcance de la invención. Excepto que se especifique de otro modo, todas las partes, porcentajes, y relaciones están en una base en peso. El prefijo Comp antes de un ejemplo indica que es comparativo.

Aquí se usan diversas marcas registradas, otras denominaciones y/o abreviaturas para representar algunos de los ingredientes usados para preparar polímeros y composiciones de la invención. Se identifican más abajo mediante el nombre químico y/o nombre comercial, y opcionalmente su fabricante o proveedor a partir del cual están comercialmente disponibles. Sin embargo, cuando no se da un nombre químico y/o el proveedor de un material descrito aquí, se puede encontrar fácilmente, por ejemplo en la bibliografía de referencia bien conocida por los expertos en la técnica: tales como: "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents", Rock Road, Glen Rock, N.J. 07452 1700, USA, 1997 y/o Hawley's Condensed Chemical Dictionary (14ª Edición) por Lewis, Richard J., Sr.; John Wiley & Sons.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora con detalle con referencia al siguiente ejemplo no limitante, que es solo a título ilustrativo. Los siguientes ejemplos se pueden preparar como se describen. La cantidad de cada componente se da entre corchetes como partes relativas en peso de total de componentes a continuación.

Poliol I – Poliéster polioliol modificado con ácido graso

(El Polioliol I se usa para preparar resina comparativa – Comp A)

Se calentaron ácido graso de soja (560 g), ácido benzoico (244 g), pentaeritritol (272 g) y anhídrido hexahidroftálico (154 g) en un reactor a temperatura de 230 a 240°C en presencia de xileno (40 g) como agente de arrastre. El agua producida por la reacción resultante se eliminó mediante destilación azeotrópica hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 5 mg KOH/g. Tras terminar la reacción, el xileno se eliminó mediante destilación

azeotrópica a presión reducida (a 200°C a una presión de 0,3 bares) para obtener un poliéster polioliol modificado con ácido graso (Polioliol I), que se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y después se disolvió en acetona (200 g). El Polioliol I tuvo un índice de hidroxilo teórico de 98 mg KOH/g.

Polioliol II – Poliéster polioliol modificado con ácido graso

5 (El Polioliol II se usa para preparar todos los ejemplos de resina de la invención)

Se calentaron ácido graso de soja (1260 g), ácido benzoico (366 g), pentaeritritol (681 g) y anhídrido hexahidroftálico (771 g) en un reactor a temperatura de 230 a 240°C en presencia de xileno (90 g) como agente de arrastre. El agua producida por la reacción resultante se eliminó mediante destilación azeotrópica hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 10 mg KOH/g. Tras terminar la reacción, el xileno se eliminó mediante destilación azeotrópica a presión reducida (a 200°C a una presión de 0,3 bares) para obtener un poliéster polioliol modificado con ácido graso (Polioliol II), que se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y después se disolvió en acetona (950 g). El Polioliol II tuvo un índice de hidroxilo teórico de 49 mg KOH/g.

Polioliol III – Poliéster polioliol modificado con ácido graso

(El Polioliol III se usa para preparar resina en los Ejemplos 1 y 5)

15 Se calentaron en un reactor neopentilglicol (97,1 g), trimetilolpropano (117,8 g) y ácido 5-sodio(sulfo)isoftálico (97,1 g), hasta 200°C. El agua producida mediante esta reacción se eliminó mediante destilación hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 5 mg KOH/g. Después de terminar esta reacción, se añadieron pentaeritritol (80,1 g) y anhídrido hexahidroftálico (215,4 g) a la mezcla resultante. Esta mezcla se calentó entonces hasta una temperatura de reacción de 180°C en presencia de xileno como agente de arrastre, y se añadió lentamente ácido graso de taloil (573,3 g) a lo largo de media hora. El agua producida por la reacción se eliminó mediante destilación azeotrópica hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 5 mg KOH/g. Después de terminar esta reacción, el xileno se eliminó mediante destilación azeotrópica a presión reducida (a 200°C a una presión de 0,3 bares) para obtener un poliéster polioliol modificado con ácido graso (Polioliol III) que se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y después se disolvió en acetona (en cantidad de 85% en peso). El Polioliol III tuvo un índice de hidroxilo teórico de 60 mg KOH/g.

Polioliol IV – Poliéster polioliol modificado con ácido graso

(El Polioliol IV se usa para preparar la resina en el Ejemplo 2)

30 Se calentaron en un reactor neopentilglicol (128,5 g), trimetilolpropano (144,8 g) y ácido 5-sodio(sulfo)isoftálico (117,8 g), hasta 200°C. El agua producida mediante esta reacción se eliminó mediante destilación hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 5 mg KOH/g. Después de terminar esta reacción, se añadieron pentaeritritol (63 g) y anhídrido hexahidroftálico (267,8 g) a la mezcla resultante. Esta mezcla se calentó entonces hasta una temperatura de reacción de 180°C en presencia de xileno como agente de arrastre, y se añadió lentamente ácido graso de taloil (561,2 g) a lo largo de media hora. El agua producida por la reacción se eliminó mediante destilación azeotrópica hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 5 mg KOH/g. Después de terminar esta reacción, el xileno se eliminó mediante destilación azeotrópica a presión reducida (a 200°C a una presión de 0,3 bares) para obtener un poliéster polioliol modificado con ácido graso (Polioliol IV) que se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y después se disolvió en acetona (en cantidad de 85% en peso). El Polioliol IV tuvo un índice de hidroxilo teórico de 56 mg KOH/g.

Polioliol V – Poliéster polioliol modificado con ácido graso

40 (El Polioliol V se usa para preparar la resina en los Ejemplos 3, 7 y 8)

Se calentaron en un reactor neopentilglicol (240,1 g), trimetilolpropano (268,4 g) y las sal sódica de dimetil-5-sulfoisoftalato (244,4 g), hasta 235°C. El metanol producido mediante esta reacción se eliminó mediante destilación hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 5 mg KOH/g. Después de terminar esta reacción, se añadieron pentaeritritol (181,9 g) y anhídrido hexahidroftálico (489,4 g) a la mezcla resultante. Esta mezcla se calentó entonces hasta una temperatura de reacción de 180°C en presencia de xileno como agente de arrastre, y se añadió lentamente ácido graso de taloil (1302,4 g) a lo largo de media hora. El agua producida por la reacción se eliminó mediante destilación azeotrópica. La temperatura de la reacción se incrementó lentamente hasta 235°C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 5 mg KOH/g. Después de terminar esta reacción, el xileno se eliminó mediante destilación azeotrópica a presión reducida (a 200°C a una presión de 0,3 bares) para obtener un poliéster polioliol modificado con ácido graso (Polioliol V) que se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y después se disolvió en acetona (en cantidad de 80% en peso). El Polioliol V tuvo un índice de hidroxilo teórico de 60 mg KOH/g.

Polioliol VI – Poliéster polioliol modificado con ácido graso

(El Polioliol VI se usa para preparar la resina en el Ejemplo 4)

Se calentaron en un reactor neopentilglicol (138,7 g), trimetilolpropano (161,4 g) y ácido 5-litosulfoisofáltico (125,0 g), hasta 235°C. El agua producida mediante esta reacción se eliminó mediante destilación hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 5 mg KOH/g. Después de terminar esta reacción, se añadieron pentaeritritol (109,7 g) y anhídrido hexahidroftálico (295,2 g) a la mezcla resultante. Esta mezcla se calentó entonces hasta una temperatura de reacción de 180°C en presencia de xileno como agente de arrastre, y se añadió lentamente ácido graso de taloil (785,6 g) a lo largo de media hora. El agua producida por la reacción se eliminó mediante destilación azeotrópica. La temperatura de la reacción se incrementó lentamente hasta 235°C, y se mantuvo a esa temperatura hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 5 mg KOH/g. Después de terminar esta reacción, el xileno se eliminó mediante destilación azeotrópica a presión reducida (a 200°C a una presión de 0,3 bares) para obtener un poliéster polioliol modificado con ácido graso (Poliol VI) que se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y después se disolvió en acetona (en cantidad de 85% en peso). El Polioliol VI tuvo un índice de hidroxilo teórico de 60 mg KOH/g.

Poliol VII – Poliéster polioliol modificado con ácido graso

(El Polioliol VII se usa para preparar la resina en el Ejemplo 6)

Se calentaron en un reactor agua desmineralizada (38,077), neopentilglicol (126,1 g), trimetilolpropano (163,0 g) y ácido 5-sodio(sulfo)isofáltico (134,4 g), acetato de cinc deshidratado (0,838 g), hidróxido de litio monohidratado (0,114) y acetato de sodio (anhidro, 0,114), hasta 235°C. El agua producida mediante esta reacción se eliminó mediante destilación hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 5 mg KOH/g. Tras terminar esta reacción, se añadieron neopentilglicol (32,2 g), pentaeritritol (110,8 g) y anhídrido tetrahidroftálico (294,3 g) a la mezcla resultante. Esta mezcla se calentó entonces hasta una temperatura de reacción de 180°C en presencia de xileno como agente de arrastre, y se añadieron ácido graso de taloil (30,7 g) y ácido graso de aceite de soja (762,8) lentamente a lo largo de media hora. El agua producida mediante la reacción se eliminó mediante destilación azeotrópica. La temperatura de la reacción se incrementó lentamente hasta 235°C, y se mantuvo a esa temperatura hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción fue menor que 5 mg KOH/g. Tras terminar la reacción, el xileno se eliminó mediante destilación azeotrópica a presión reducida (a 200°C a una presión de 0,3 bares) para obtener un poliéster polioliol modificado con ácido graso (Poliol VII) que se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y después se disolvió en acetona (en cantidad de 80% en peso). El Polioliol VII tuvo un índice de hidroxilo teórico de 62 mg KOH/g.

Resinas según la invención

30 **Ejemplo 1 – Resina uralquídica dispersada en agua, que se seca en aire**

Se calentaron en un reactor, a 60°C, poliéster polioliol modificado con ácido graso (248,3 g) (Poliol III como se prepara anteriormente en acetona), neopentilglicol (9,1 g), Desmodur I (44 g), (suministrado bajo este nombre comercial por Bayer, Desmodur I es un diisocianato cicloalifático basado en IPDI, isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo, con un contenido mínimo de NCO de 37,5%), Coscat 83 (2 g) (suministrado bajo este nombre comercial por Vertellus, Coscat 83 es un catalizador de bismuto), y acetona (176,3 g), y se dejaron reaccionar hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue 0,7%. La mezcla de reacción se enfrió entonces hasta 50°C, y se añadió poliéster polioliol modificado con ácido graso (428,6 g) (Poliol II como se prepara anteriormente en acetona) y 100 g adicionales de acetona. La reacción se continuó a 60°C hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue menor que 0,1%. La resina uralquídica resultante se enfrió hasta 45°C y se dispersó en agua desmineralizada (886,3 g), y la acetona se eliminó mediante destilación. La dispersión resultante se ajustó con agua desmineralizada hasta un contenido de sólidos de 40%.

Ejemplo 2 – Resina uralquídica dispersada en agua, que se seca en aire

Se calentaron en un reactor, a 60°C, poliéster polioliol modificado con ácido graso (248,3 g) (Poliol IV como se prepara anteriormente en acetona), neopentilglicol (7,4 g), Desmodur I (44 g, véase el Ej. 1), Coscat 83 (2 g, véase el Ej. 1), y acetona (176,3 g), y se dejaron reaccionar hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue 1,3%. La mezcla de reacción se enfrió entonces hasta 50°C, y se añadió poliéster polioliol modificado con ácido graso (430,0 g) (Poliol II como se prepara anteriormente en acetona) y 100 gramos adicionales de acetona. La reacción se continuó a 60°C hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue menor que 0,1%. La resina uralquídica resultante se enfrió hasta 50°C y se dispersó en agua desmineralizada (889 g), y la acetona se eliminó mediante destilación. La dispersión resultante se ajustó con agua desmineralizada hasta un contenido de sólidos de 45%.

Ejemplo 3 – Resina uralquídica dispersada en agua, que se seca en aire

Se calentaron en un reactor, a 60°C, poliéster polioliol modificado con ácido graso (242,4 g) (Poliol V como se prepara anteriormente en acetona), neopentilglicol (30,1 g), Desmodur I (92,0 g, véase el Ej. 1), Coscat 83 (1,8 g, véase el Ej. 1), y acetona (155 g), y se dejaron reaccionar hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue 0,8%. La mezcla de reacción se enfrió hasta 50°C, y se añadió poliéster polioliol modificado con ácido graso (345,2 g) (Poliol II como se prepara anteriormente en acetona) y 100 gramos adicionales de acetona. La reacción se continuó a 60°C hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue < 0,3%. La resina uralquídica resultante se enfrió hasta 50°C y se dispersó en

agua desmineralizada (860 g), y la acetona se eliminó mediante destilación. La dispersión resultante se ajustó con agua desmineralizada hasta un contenido de sólidos de 45%.

Ejemplo 4 – Resina uralquídica dispersada en agua, que se seca en aire

5 Se calentaron en un reactor, a 60°C, poliéster polioliol modificado con ácido graso (288,1 g) (Poliol VI como se prepara anteriormente en acetona), neopentilglicol (30,2 g), Desmodur I (92,0 g, véase el Ej. 1), Coscat 83 (1,8 g, véase el Ej. 1), y acetona (155 g), y se dejaron reaccionar hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue 0,8%. La mezcla de reacción se enfrió hasta 50°C, y se añadió poliéster polioliol modificado con ácido graso (345,2 g) (Poliol II como se prepara anteriormente en acetona) y 100 gramos adicionales de acetona. La reacción se continuó a 60°C hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue menor que 0,3%. La resina uralquídica resultante se enfrió hasta 50°C y se dispersó en agua desmineralizada (1025 g), y la acetona se eliminó mediante destilación. La dispersión resultante se ajustó con agua desmineralizada hasta un contenido de sólidos de 45%.

Ejemplo 5 – Resina uralquídica dispersada en agua, que se seca en aire

15 Se calentaron en un reactor, a 60°C, poliéster polioliol modificado con ácido graso (248,3 g) (Poliol III como se prepara anteriormente en acetona), neopentilglicol (12,7 g), Desmodur I (44 g, véase el Ej. 1), Coscat 83 (2 g, véase el Ej. 1), y acetona (176,3 g), y se dejaron reaccionar hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue 0,7%. La mezcla de reacción se enfrió hasta 50°C, y se añadió poliéster polioliol modificado con ácido graso (428,6 g) (Poliol II como se prepara anteriormente en acetona) y 100 gramos adicionales de acetona. La reacción se continuó a 60°C hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue menor que 0,1%. La resina uralquídica resultante se enfrió hasta 45°C y se dispersó en agua desmineralizada (886,3 g), y la acetona se eliminó mediante destilación. La dispersión resultante se ajustó con agua desmineralizada hasta un contenido de sólidos de 40%.

Ejemplo 6 – Resina uralquídica dispersada en agua, que se seca en aire

25 Se calentaron en un reactor, a 60°C, poliéster polioliol modificado con ácido graso (242,4 g) (Poliol VII como se prepara anteriormente en acetona), neopentilglicol (29,9 g), Desmodur I (92,0 g, véase el Ej. 1), Coscat 83 (1,6 g, véase el Ej. 1), y acetona (135 g), y se dejaron reaccionar hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue 0,9%. La mezcla de reacción se enfrió hasta 50°C, y se añadió poliéster polioliol modificado con ácido graso (345,2 g) (Poliol II como se prepara anteriormente en acetona) y 100 gramos adicionales de acetona. La reacción se continuó a 60°C hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue menor que 0,3%. La resina uralquídica resultante se enfrió hasta 50°C y se dispersó en agua desmineralizada (1025 g), y la acetona se eliminó mediante destilación. La dispersión resultante se ajustó con agua desmineralizada hasta un contenido de sólidos de 45%.

Ejemplo 7 – Resina uralquídica dispersada en agua, que se seca en aire

30 Se calentaron en un reactor, a 60°C, poliéster polioliol modificado con ácido graso (242,4 g) (Poliol V como se prepara anteriormente en acetona), neopentilglicol (28,0 g), Desmodur W (108,7 g, suministrado por Bayer con este nombre comercial), Coscat 83 (1,6 g, véase el Ej. 1), y acetona (170 g), y se dejaron reaccionar hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue 1,2%. La mezcla de reacción se enfrió hasta 50°C, y se añadió poliéster polioliol modificado con ácido graso (345,2 g) (Poliol II como se prepara anteriormente en acetona) y 200 gramos adicionales de acetona. La reacción se continuó a 60°C hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue menor que 0,2%. La resina uralquídica resultante se enfrió hasta 50°C y se dispersó en agua desmineralizada (860 g), y la acetona se eliminó mediante destilación. La dispersión resultante se ajustó con agua desmineralizada hasta un contenido de sólidos de 45%.

Ejemplo 8 – Resina uralquídica dispersada en agua, que se seca en aire

40 Se calentaron en un reactor, a 60°C, poliéster polioliol modificado con ácido graso (242,4 g) (Poliol V como se prepara anteriormente en acetona), neopentilglicol (29,9 g), Ymer N-120 (11,72 g, suministrado bajo este nombre comercial por Perstorp), Desmodur I (92,0 g, véase el Ej. 1), Coscat 83 (1,6 g, véase el Ej. 1), y acetona (150 g), y se dejaron reaccionar hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue 1,1%. La mezcla de reacción se enfrió entonces hasta 50°C, y se añadió poliéster polioliol modificado con ácido graso (345,2 g) (Poliol II como se prepara anteriormente en acetona) y 100 gramos adicionales de acetona. La reacción se continuó a 60°C hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue menor que 0,1%. La resina uralquídica resultante se enfrió hasta 50°C y se dispersó en agua desmineralizada (860 g), y la acetona se eliminó mediante destilación. La dispersión resultante se ajustó con agua desmineralizada hasta un contenido de sólidos de 45%.

Resina Comparativa

Ejemplo A Comparativo Resina uralquídica dispersada en agua, que se seca en aire – Comp A

55 Comp A se preparó mediante un procedimiento de SAD conocido, como sigue: Se calentaron en un reactor, a 60°C, poliéster polioliol modificado con ácido graso I (220 g) como se prepara anteriormente en acetona, DMPA (26 g), Desmodur I (78 g, véase Ej. 1), trietilamina (20 g) y acetona (140 g), y se dejaron reaccionar hasta que el contenido de NCO de la mezcla fue 1,5%. La mezcla de reacción se enfrió hasta 50°C, y se añadió poliéster modificado con ácido graso (450 g) (Poliol II como se prepara anteriormente en acetona). La reacción se continuó a 60°C hasta que

el contenido de NCO de la mezcla fue menor que 0,5%. La resina uralquídica resultante se dispersó en agua desmineralizada (880 g), y la acetona se eliminó mediante destilación en presencia de un agente antiespumante (BYK 011, suministrado bajo este nombre comercial por Byk). La dispersión resultante se ajustó con agua desmineralizada hasta un contenido de sólidos de 40%.

- 5 Se evaluaron las resinas uralquídicas de la invención (Ejemplos 1 a 8), preparadas como se describe aquí mediante el procedimiento de SAD de la invención, y la resina uralquídica comparativa (Comp A), obtenida como se describe aquí mediante un procedimiento de SAD convencional. Los resultados se dan en la Tabla 1 más abajo. Se puede observar que las resinas uralquídicas de la invención tienen propiedades mejoradas con respecto a la resina uralquídica conocida de comp A. En particular, en una realización preferida de la invención, los Ejemplos 3, 4 y 5, cuyas resinas se prepararon usando SSIPA, muestran propiedades especialmente mejoradas.

Tabla 1

	Comp A	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
% en peso de SSIPA (en sólido)	0	0	0	3,2	4,0	2,8
“Valor de sal” (mg KOH/g)	17	17	8,5	6,6	8,4	5,9
Neutralizado con/vía	TEA	KOH	KOH	SSIPA	SSIPA	SSIPA
Resistencia al agua	OK	NOK	NOK	OK	OK	OK
Etiquetado	Xi	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
VOC (g/l según se suministra)	15	0	0	0	0	0

- 15 Los valores de VOC dados aquí (por ejemplo en las tablas) se calculan en base a la convención usada típicamente en la UE de gramos de VOC por litro de material suministrado. Esta puede ser diferente de otras convenciones usadas para el cálculo de VOC en otros países (por ejemplo en US).

- 20 La dispersión de resina preparada en los Ejemplos anteriores se usó para formular una composición de revestimiento adecuada para la aplicación a un sustrato como revestimiento superior. La formulación de revestimiento preparada a partir del uralquido comparativo Comp A se representa como Comp B, y su composición se da en la siguiente tabla (Tabla 2). Las formulaciones de revestimiento de las resinas de los Ejemplos 1 a 8 se representan respectivamente como Ejemplos 9 a 16, y se prepararon de manera similar a Comp B.

Tabla 2 (composición de revestimiento – Comp B)

Material	% en peso
Agua desmineralizada	5,86
Byk 028	0,32
Disperbyk 2015	1,18
Rheolate 212	0,57
Kronos 2190	24,28
Comp A	61,63
Rheolate 212	3,18
BorchiOXY-Coat 1101 1:9	0,75
Agua desmineralizada	2,23
	100,00

Las formulaciones de revestimiento anteriores (Ejemplos 8 a 16 y Comp B) se aplicaron a un sustrato de manera convencional para formar sobre él un revestimiento superior, y se midieron diversos parámetros de los

ES 2 749 669 T3

revestimientos (como se describe en los métodos de ensayo aquí). Los resultados se dan en la siguiente Tabla (Tabla 3).

Tabla 3

Composición de revestimiento	Comp B	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
Uralquido	Comp A	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Tiempo libre de pegajosidad (h:min)	0:53	4:17	4:24	0:40	0:47	5:00	0:45	0:45	2:30
Resistencia al agua	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	3,3	4,5	4,5
Brillo a 20° después de 4 semanas	71	79	76	72	69	81	56	35	76
Dureza König después de 4 semanas	62	60	58	56	65	56	48	52	44
Amarilleamiento db después de 3 semanas	2,41	2,25	2,30	1,99	2,28	2,15	2,99	2,70	2,47
Resistencia al bloqueo	2	3-4	3-4	3-4	3	3-4	2-3	3-4	3
Etiquetado	Xi	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
VOC (g/l)	15	0	0	0	0	0	0	0	0

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de dispersión asistida por disolvente (SAD) para preparar una dispersión de policondensado acuosa sustancialmente libre de disolventes, dicho policondensado comprende un uralquido, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

5 (a) hacer reaccionar, en presencia de un disolvente no prótico, una mezcla de
 (i) uno o más monómeros de policondensado, oligómeros de policondensado y/o polímeros de policondensado que comprenden una pluralidad de grupos reactivos con isocianato; en el que los monómeros, oligómeros y/o polímeros comprenden 2-10% en peso de los componentes (a)(i) de un grupo ácido totalmente, parcialmente o no neutralizado que tiene un pKa menor que 3, y

10 (ii) al menos un isocianato multifuncional,

para formar una mezcla de una primera resina de policondensado y el disolvente no prótico;

(b) opcionalmente, hacer reaccionar el primer policondensado de la etapa (a) con al menos un monómero, oligómero y/o polímero diferente del componente (a), para formar una segunda resina de policondensado;

15 (c) dispersar la primera resina de policondensado de la etapa (a) y/o la segunda resina de policondensado de la etapa (b) en un medio acuoso para formar una dispersión de policondensado acuosa;

(d) eliminar sustancialmente todo el disolvente no prótico de la dispersión de la etapa (c), para formar una dispersión de policondensado sustancialmente libre de disolvente;

20 y en el que los grupos ácido se neutralizan total o parcialmente en la etapa (a), o en la etapa (b) y/o antes de dispersar el policondensado en agua, y en el que el policondensado primero y/o segundo comprende un uralquido que tiene un peso molecular medio ponderal, medido vía cromatografía de exclusión molecular según la descripción, con 1,1,1,3,3,3 hexafluoro isopropanol como eluyente, de 5.000 a 500.000 daltons.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el policondensado es un uralquido.

3. El procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el policondensado primero y/o segundo comprende un uralquido que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 200.000 daltons.

25 4. El procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el policondensado primero y/o segundo comprende un uralquido que tiene un peso molecular medio ponderal de 5.000 a 200.000 daltons.

5. El procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el policondensado primero y/o segundo comprende un uralquido que se puede obtener a partir de componentes funcionalizados con hidroxilo y/o carboxi trifuncionales o con mayor funcionalidad.

30 6. El procedimiento según cualquier reivindicación anterior, en el que el producto de la etapa (d) tiene menos de 0,1% en peso de disolvente orgánico por peso de resina de policondensado total.

7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el grupo ácido se selecciona del grupo que consiste en restos sulfonados, restos fosfonados, y derivados de los mismos.

35 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el grupo ácido es un grupo ácido sulfonado aromático.

9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el grupo ácido es una sal sulfonada aromática.

10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el grupo ácido es una sulfosal de metal alcalino de un ácido bencenodicarboxílico y/o éster del mismo.

40 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el grupo ácido es la sal sódica del ácido 5-(sulfo)isoftálico.

12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el procedimiento comprende las etapas de:

45 1) hacer reaccionar una sulfosal de un componente adecuado seleccionado de uno o más ácido, alcohol, amina, derivado de ácido de los mismos, y/o mezclas de los mismos, con un exceso de un compuesto polifuncional adecuado reactivo con la sulfosal, para formar un éster multifuncional, convenientemente un diéster;

2) hacer reaccionar el éster multifuncional (convenientemente un diéster) de la etapa (1) con un segundo compuesto reactivo polifuncional (que puede ser el mismo o diferente de aquel usado en la etapa (1), y, si es el

mismo, se usa en cantidades adicionales de la etapa (1)) y opcionalmente monoácido o monoácidos, para formar un poliéster;

3) hacer reaccionar el poliéster de la etapa 2) con ácidos grasos, para formar un alquilo.

5 13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que la sulfosal es la sal sódica del ácido 5-(sulfo)isoftálico SSIPA.

14. El procedimiento según la reivindicación 12 o reivindicación 13, en el que, en la etapa 3), el ácido graso se añade de forma suficientemente lenta (por ejemplo gota a gota) para mantener la compatibilidad.

15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el procedimiento comprende las etapas de:

10 1) hacer reaccionar la sal sódica de ácido 5-(sulfo)isoftálico (SSIPA) con un exceso de neopentilglicol y/o trimetilolpropano, para formar un diéster; y

2) hacer reaccionar el diéster de la etapa (1) con glicoles, diácidos y monoácidos adicionales -monoácidos los cuales tienen que ser añadidos lentamente a fin de mantener la compatibilidad-, para formar un alquido a base de SSIPA; y

15 3) hacer reaccionar en acetona el alquido a base de SSIPA con isocianato y dioles, para formar un uralquido;

4) hacer reaccionar el uralquido de la etapa (3) con un alquido diferente, para formar un producto;

5) dispersar en agua el producto de la etapa (4), para formar una dispersión;

6) eliminar los compuestos orgánicos volátiles (VOC) de la dispersión de la etapa (5), para obtener una dispersión uralquídica sustancialmente libre de VOC.

20 16. Una dispersión acuosa de un policondensado uralquido obtenible mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

17. Una composición de revestimiento acuosa que comprende un policondensado uralquido obtenible mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

18. Un artículo y/o sustrato revestido mediante una composición según la reivindicación 17.

25 19. Un método para revestir un artículo y/o sustrato, que comprende las etapas de

(I) aplicar una composición de revestimiento acuosa según la reivindicación 17 a un artículo y/o sustrato, y

(II) secar el revestimiento sobre él, para obtener un artículo y/o sustrato revestido.