

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 002**

51 Int. Cl.:

C09D 175/00 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2016 PCT/TR2016/050436**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17082848**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2016 E 16826782 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3374455**

54 Título: **Polímero uretanizado que contiene un metal, soluble en un disolvente con bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles**

30 Prioridad:

13.11.2015 TR 201514310
29.12.2015 TR 201517284

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2021

73 Titular/es:

EGE KIMYA SANAYI VE TICARET A.S. (100.0%)
Ayazma Cad. N°37, Papyrus Plaza Kat: 10 N°5, 10-15 Kagitane
34410 Istanbul, TR

72 Inventor/es:

CLAUWAERT, EDDY

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 807 002 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

Polímero uretanizado que contiene un metal, soluble en un disolvente con bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles

5

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a polímeros, y en particular a polímeros usados en revestimientos, pinturas y tintas.

10

Antecedentes

Puesto que la velocidad de secado de los sistemas de secado al aire no catalizados, tales como pinturas alquídicas, es demasiado lenta para aplicaciones comerciales, es una práctica común acelerar el proceso de secado añadiendo secantes metálicos al sistema. Sin secantes, una pintura alquídica típica puede tardar hasta días, si no semanas, en secarse, lo cual es claramente indeseable para la mayoría de las aplicaciones.

15

Los secantes primarios catalizan la formación y/o descomposición de peróxidos, que se forman por la reacción del oxígeno con el aglutinante de secado al aire o el aceite secante. Los carboxilatos metálicos, y en particular, los carboxilatos de cobalto han sido hasta ahora los principales constituyentes de los secantes, al menos si el secado debe realizarse a temperatura ambiente y en un tiempo razonable. La utilización de carboxilatos de cobalto y, en particular, de octoatos de cobalto se ha descrito ampliamente y es una práctica común en toda la industria de la pintura (por ejemplo, véase, J.H. Bieleman, en *Additives for Coatings*, ED. J.H. Bieleman, Wiley NCH, Weinheim, 2000, p. 202).

20

25

Sin embargo, el cobalto ha mostrado efectos cancerígenos en los ensayos de inhalación *in vivo*. En general, se supone que esta toxicidad está relacionada con el ión cobalto, ya que los compuestos ensayados tenían una solubilidad en agua relativamente alta y generaron concentraciones apreciables de iones cobalto. Los datos disponibles para la mayoría de los carboxilatos de cobalto estándar son tales que se justifica una seria preocupación por su carcinogenicidad, lo que hace que su utilización futura como secantes en sistemas de pintura y tinta autooxidantes sea problemática.

30

Mientras que el carboxilato de cobalto es un secante primario, otros metales de transición, tal como el manganeso, también cumplen un papel en este proceso. El efecto de los carboxilatos de manganeso es más notable a temperaturas más altas, o bien a temperatura ambiente cuando se usa como un secante auxiliar con cobalto. Las temperaturas más altas necesarias para el desarrollo de la actividad catalítica del manganeso como secante primario son de alrededor de 80°C, unas condiciones que normalmente se encuentran en las prensas de impresión. Por lo tanto, los secantes de manganeso se usan en estas aplicaciones.

35

Aunque el manganeso es un componente esencial de la vida, por ejemplo, como el átomo central de la superóxido dismutasa (SOD), existe una toxicología conocida en los compuestos de manganeso. Los carboxilatos de manganeso aún no se han clasificado, pero se ha demostrado que los carboxilatos de manganeso liberan iones de manganeso en disoluciones acuosas. Por lo tanto, la preocupación por la futura clasificación de los carboxilatos de manganeso está justificada.

40

45

Se sabe que la aplicación de tintas de impresión en prensas de impresión rotativas de funcionamiento rápido provoca la formación de un aerosol en el aire de gotas de tinta fina alrededor de la prensa de impresión. Como el riesgo principal para los trabajadores es, por lo tanto, la absorción por inhalación es importante reducir la solubilidad en agua y, por lo tanto, la liberación de iones metálicos a los valores de pH que se encuentran típicamente en los fluidos pulmonares, que es casi neutro.

50

Como se señaló anteriormente, los carboxilatos metálicos se utilizan en una amplia gama de aplicaciones, con especial importancia en la industria de pinturas y barnices, en la que se usan como secantes y modificadores reológicos, como aceleradores para poliésteres insaturados, como aditivos de aceites lubricantes, como biocidas, y más.

55

De este modo, aunque los carboxilatos metálicos han tenido una amplia gama de utilidades y aplicaciones, la introducción de regulaciones más estrictas para los productos químicos en general ha hecho que el futuro sea incierto, y en particular para ciertos carboxilatos metálicos, tal como para los compuestos de cobalto y manganeso, en los que se sospechan perfiles tóxicos inaceptables.

60

Se ha encontrado que la toxicidad de estos compuestos está relacionada con la solubilidad en agua. La alta solubilidad en agua, junto con la hidrólisis posterior, proporciona concentraciones elevadas de los iones metálicos en medios acuosos. Debe recordarse que esta mayor concentración de iones metálicos ocurrirá en fluidos biológicos, que a su vez aumentará la probabilidad de efectos tóxicos.

65

en la que M es cobalto o manganeso, R₁ es un primer grupo alquilo, y R₂ es un segundo grupo alquilo.

La presente divulgación también se refiere a una serie de compuestos que contienen metal para su utilización como secantes en revestimientos, pinturas y tintas. En una forma de realización, un polímero uretanizado que contiene metal, como se describió anteriormente, y en este documento, se disuelve en un disolvente con bajo VOC, en el que el disolvente con bajo VOC es por lo menos un miembro del grupo compuesto por ésteres de lactato (por ejemplo, lactato de etilo, lactato de metilo, u otro éster de ácido láctico con un alcohol), ésteres de ácido graso (por ejemplo, linoleato de butilo), o cualquier combinación aplicable de los disolventes mencionados anteriormente.

Otra forma de realización descrita en la presente memoria se refiere a una serie de composiciones de revestimiento, pintura y tinta que comprenden el compuesto polimérico como se describe anteriormente y en la presente memoria, como un catalizador de curado. En una forma de realización, una composición incluye un polímero uretanizado que contiene metal tal como se describe anteriormente y en la presente memoria mezclado con un aglutinante a base de polímero modificado con ácido graso insaturado.

También se describe en la presente memoria un proceso para preparar los compuestos poliméricos de la presente divulgación. En una forma de realización, un proceso para preparar un compuesto polimérico incluye mezclar un hidroxilácido y un ácido carboxílico para formar una mezcla, y hacer reaccionar la mezcla con un hidróxido metálico para formar un producto intermedio. El proceso incluye además polimerizar el producto intermedio con un isocianato para formar un polímero uretanizado que contiene metal con un contenido de metal comprendido entre 6% y 8% en peso, y una solubilidad en agua según la OCDE 105 inferior a 20 mg/l, en el que el polímero uretanizado es soluble en un disolvente con bajo VOC.

Además, se describe en la presente memoria un proceso para curar una composición de revestimiento a base de polímero. En una forma de realización, un procedimiento para curar una composición de revestimiento a base de polímero incluye proporcionar un compuesto polimérico que incluye un polímero uretanizado que contiene metal con un contenido de metal comprendido entre 6% y 8% en peso, y una solubilidad en agua según la OCDE 105 inferior a 20 mg/l, en el que el polímero uretanizado es soluble en un disolvente con bajo VOC. El procedimiento incluye además mezclar el compuesto polimérico con un aglutinante a base de polímero modificado con ácido graso insaturado, y después, secar un revestimiento de la mezcla del compuesto polimérico y el aglutinante.

Todavía otra forma de realización se refiere a la utilización de los compuestos poliméricos como se describió anteriormente y en la presente memoria, como catalizador de curado para endurecer los poliésteres insaturados.

Dentro del alcance de la presente invención, las siguientes descripciones son aplicables como alternativas en una combinación funcional con todas las formas de realización de los compuestos poliméricos descritos: el polímero uretanizado es soluble en tintas de impresión que incluyen resinas de hidrocarburos, resinas alquídicas, o cualquier combinación de las mismas; el disolvente con bajo VOC es un disolvente de éster; el disolvente de éster es al menos un miembro del grupo que consiste en un éster de lactato, un éster de ácido graso, y cualquier combinación de los mismos; el metal es una parte integrante de una cadena principal del compuesto polimérico; el metal se selecciona de entre el grupo que consiste en cobalto y manganeso, y el contenido de metal está comprendido entre 6% y 8% en peso; el polímero uretanizado es soluble con el disolvente con bajo VOC para formar una mezcla que tiene una viscosidad global menor que 3000 cP a 20°C; el polímero uretanizado tiene un peso molecular medio menor que 2000 Da; el polímero uretanizado está formado por lo menos en parte a partir de un hidroxilácido, un ácido carboxílico saturado, un hidróxido metálico, y un isocianato; el hidroxilácido es ácido ricinoleico, el ácido carboxílico es ácido neodecanoico, el hidróxido metálico es hidróxido de cobalto o hidróxido de manganeso, y el isocianato es diisocianato de isoforona (IPDI); y cualquier combinación aplicable de los mismos.

Se observa que los diversos componentes que forman el compuesto polimérico o los diversos componentes que describen el compuesto polimérico descrito anteriormente y en la presente memoria pueden ser alternativas que pueden combinarse en diversas combinaciones aplicables y operables dentro del alcance de la presente invención.

Ventajosamente, los compuestos poliméricos y el proceso para preparar los compuestos poliméricos como se describe en la presente memoria han dado como resultado una distribución de pesos moleculares más estrecha en el compuesto polimérico, proporcionando así compuestos poliméricos con una mejor solubilidad y, por lo tanto, una viscosidad más baja en el mismo disolvente. Además, la elección de los disolventes adecuados se ha vuelto mucho más grande de lo que era posible anteriormente, de modo que ahora se pueden usar disolventes ecológicos con bajo contenido de VOC.

Breve descripción de los dibujos

Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se entenderán mejor cuando se lea la siguiente descripción detallada con referencia a los dibujos adjuntos, en los que los caracteres similares representan partes similares a lo largo de los dibujos. A menos que se indique lo contrario, los dibujos pueden no estar dibujados a escala.

Las figuras 1A y 1B ilustran una estructura general y una estructura de ejemplo, respectivamente, de la clase de compuestos poliméricos según una forma de realización como se describe en la presente divulgación.

5 La figura 2 es un diagrama de flujo de un procedimiento para preparar los compuestos poliméricos según una forma de realización como se describe en la presente divulgación.

La figura 3 es un diagrama de flujo de un procedimiento para curar una composición de revestimiento a base de polímero según una forma de realización como se describe en la presente divulgación.

10

Descripción detallada de las formas de realización

Compuestos

15 Haciendo referencia ahora a la figura 1A, se muestra una estructura general de la clase de compuestos poliméricos que contienen metal según una forma de realización como se describe en la presente divulgación. Como se señaló anteriormente, la presente divulgación se refiere a una serie de compuestos que contienen metal para su utilización como secantes, aceleradores y otras diversas funciones en revestimientos, pinturas y tintas.

20 La estructura general de un compuesto polimérico que contiene metal según una forma de realización incluye un metal M que es cobalto o manganeso, y grupos alquilo R_1 y R_2 como se muestra en la figura 1A. En un ejemplo, R_1 puede incluir un grupo alquilo de seis átomos de carbono, y R_2 puede incluir un grupo alquilo de siete átomos de carbono.

25 La figura 1B ilustra una estructura de ejemplo de un compuesto polimérico que contiene metal según una forma de realización como se describe en la presente divulgación. M es Co^{2+} , R_1 es C_6H_{13} , y R_2 es C_7H_{14} en esta forma de realización

30 Según una forma de realización tal como se describe en la presente memoria, se ha demostrado que un compuesto polimérico como se muestra en la figura 1A tiene un riesgo de toxicidad reducido al usar una estructura de poliuretano - por lo tanto, al introducir nitrógeno en la molécula - en un hidroxilácido reaccionado y un ácido carboxílico saturado para proporcionar ventajosamente un contenido de metal relativamente más alto, un peso molecular relativamente más bajo, una solubilidad en agua más baja, y una solubilidad en un disolvente con bajo VOC. En una forma de realización, un compuesto polimérico se forma a partir de agentes reaccionantes que incluyen un hidroxilácido, un ácido carboxílico saturado, un hidróxido metálico, y un isocianato. En otro ejemplo, el hidroxilácido es ácido ricinoleico, el ácido carboxílico saturado es ácido neodecanoico, el hidróxido metálico es hidróxido de cobalto o hidróxido de manganeso, y el isocianato es diisocianato de isoforona (IPDI). En otro ejemplo, el ácido carboxílico saturado se ramifica en el átomo de carbono alfa.

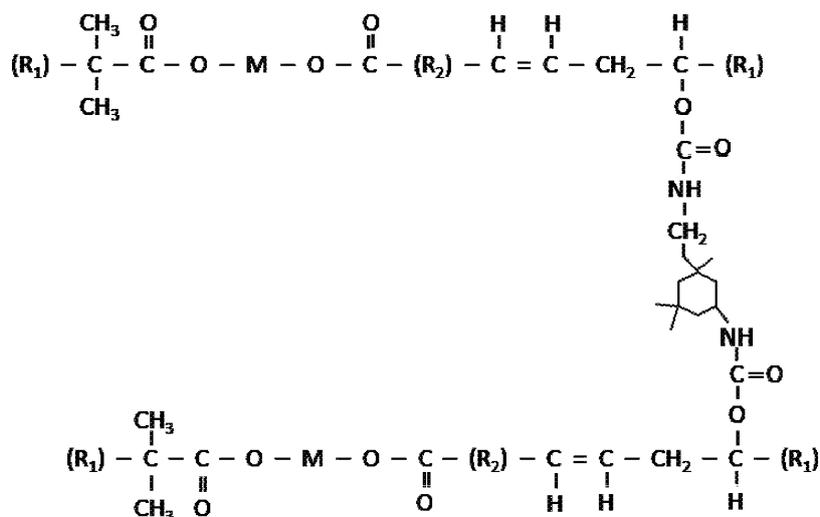
40 Según una forma de realización tal como se describe en la presente divulgación, un compuesto polimérico comprende un polímero uretanizado que contiene metal con un contenido de metal comprendido entre 6% y 8% en peso, y una solubilidad en agua según OCDE 105 inferior a 20 mg/l, en el que el polímero uretanizado es soluble en un disolvente con bajo VOC.

45 En otros ejemplos del compuesto polimérico descrito anteriormente: el polímero uretanizado es soluble en tintas de impresión que incluyen resinas de hidrocarburos, resinas alquídicas, o cualquier mezcla de las mismas; el disolvente con bajo VOC es un disolvente de éster; el disolvente de éster es por lo menos un miembro del grupo que consiste en ésteres de lactato (por ejemplo, lactato de etilo, lactato de metilo, u otro éster de ácido láctico con un alcohol) y ésteres de ácido graso (por ejemplo, linoleato de butilo); el metal es una parte integrante de una cadena principal del compuesto polimérico; el metal se selecciona de entre el grupo que consiste en cobalto y manganeso; el contenido de metal está comprendido entre 6% y 8% en peso; la viscosidad global de la mezcla de un compuesto polimérico diluido con disolvente es menor que 3000 cP a 20°C (por ejemplo, medida con viscosímetros de cono y plato de Brookfield de husillo 2); el polímero uretanizado tiene un peso molecular medio menor que 2000 Da; o combinaciones de los ejemplos mencionados anteriormente.

55 Ventajosamente, los compuestos poliméricos y el proceso para preparar los compuestos poliméricos como se describe en la presente memoria han dado como resultado una distribución de pesos moleculares más estrecha en el compuesto polimérico, proporcionando así compuestos poliméricos con una mejor solubilidad y, por lo tanto, una viscosidad más baja en el mismo disolvente, permitiendo una dispersión más fácil en un sistema de revestimiento, pintura o tinta. Además, la elección de los disolventes adecuados se ha vuelto mucho más grande de lo que era posible anteriormente, de modo que ahora se pueden usar disolventes ecológicos y de bajo VOC.

60 Las ventajas de estos nuevos compuestos poliméricos frente a los compuestos anteriores se pueden mostrar de la siguiente manera. Mientras que los compuestos anteriores se comercializaron con un contenido de metal de hasta 4% p/p (los contenidos de metal más altos dieron como resultado viscosidades poco prácticas y un manejo difícil del producto), los nuevos compuestos como se describen en este documento están hechos con un contenido

65

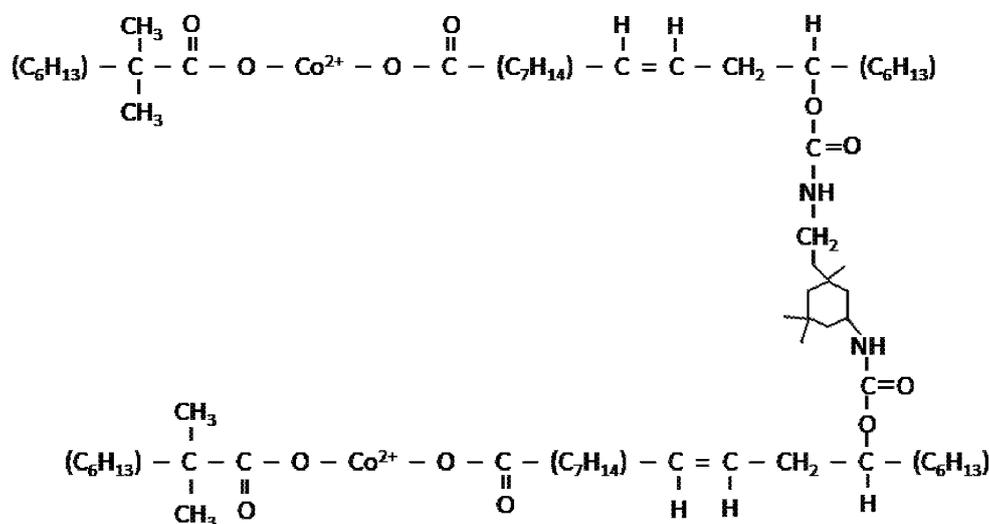


en la que M es cobalto o manganeso; R₁ es un primer grupo alquilo; y R₂ es un segundo grupo alquilo.

- 5 Según una forma de realización, el metal M se selecciona de entre el grupo que consiste en cobalto y manganeso, el primer grupo alquilo R₁ incluye 6 átomos de carbono, y el segundo grupo alquilo R₂ incluye 7 átomos de carbono.

Según unas formas de forma de realización adicionales, el compuesto polimérico con una fórmula como la descrita anteriormente puede tener cualquiera de entre los siguientes, que pueden ser alternativas que se pueden combinar en diversas combinaciones aplicables y funcionales: el polímero uretanizado que contiene metal tiene un contenido de metal entre 6% y 8% en peso, y una solubilidad en agua según la OCDE 105 inferior a 20 mg/l, en el que el polímero uretanizado es soluble en un disolvente con bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (bajo VOC); el disolvente con bajo VOC es un disolvente de éster; el disolvente de éster es al menos un miembro del grupo que consiste en un éster de lactato y un éster de ácido graso; el polímero uretanizado es soluble con el disolvente con bajo VOC para formar una mezcla que tiene una viscosidad global menor que 3000 cP a 20°C; el polímero uretanizado es soluble en tintas de impresión que incluyen resinas de hidrocarburos, resinas alquídicas, o cualquier mezcla de las mismas; el metal es una parte integrante de una cadena principal del compuesto polimérico; el metal es cobalto o manganeso, y el contenido de metal está entre 6% y 8% en peso; el polímero uretanizado se forma al menos en parte a partir de un hidroxiaácido, un ácido carboxílico saturado, un hidróxido metálico, y un isocianato; el hidroxiaácido es ácido ricinoleico, el ácido carboxílico es ácido neodecanoico, el hidróxido metálico es hidróxido de cobalto o hidróxido de manganeso, y el isocianato es diisocianato de isoforona (IPDI); y cualquier combinación aplicable de los mismos.

En otro ejemplo, el metal M es Co²⁺, un primer grupo alquilo R₁ es C₆H₁₃, y un segundo grupo alquilo R₂ es C₇H₁₄, tal como se muestra a continuación y en la figura 1B.



Composiciones

Otra forma de realización como se describe en la presente divulgación se refiere a una serie de composiciones de revestimiento, pintura y tinta que comprenden un compuesto polimérico como se describe en la presente memoria como un catalizador de curado. En una forma de realización, una composición de revestimiento comprende un aglutinante mezclado con un compuesto polimérico tal como se describe en la presente memoria.

En una forma de realización, un polímero aglutinante se selecciona de entre el grupo que consiste en polímeros alquídicos y combinaciones de aceite alquídico.

Una forma de realización adicional se refiere a formulaciones de revestimiento en las que un compuesto polimérico uretanizado que contiene metal como se describe en la presente memoria se usa como el único secante en un sistema de pintura o tinta. En un ejemplo de un compuesto polimérico uretanizado que contiene cobalto o que contiene manganeso, la concentración de metal resultante en una pintura o tinta lista para ser utilizada está típicamente en el intervalo de 0.05% a 0.1% en peso, calculado sobre el peso del aglutinante autooxidativo en el sistema.

En una forma de realización adicional de composiciones, una composición puede incluir un primer compuesto polimérico uretanizado que contiene metal y puede incluir opcionalmente un segundo compuesto que contiene metal, siendo el primer metal y el segundo metal metales diferentes. En un ejemplo, el primer metal puede ser manganeso, y el segundo metal puede ser cobalto. El compuesto que contiene cobalto puede incluir un carboxilato de cobalto o un carboxilato de cobalto polimérico. El aglutinante comprende preferentemente un polímero modificado con ácido graso insaturado. El compuesto polimérico se puede adaptar para copolimerizarse con este aglutinante.

Según una forma de realización, las composiciones se preparan ventajosamente como disoluciones en un disolvente con bajo VOC o una mezcla de varios disolventes con bajo VOC. El o los disolventes pueden ser, por ejemplo, uno o más de entre el grupo que consiste en ésteres de lactato (por ejemplo, lactato de etilo, lactato de metilo, u otro éster de ácido láctico con un alcohol) y ésteres de ácido graso (por ejemplo, linoleato de butilo).

Los compuestos de polímeros uretanizados que contienen metal, tal como se describen en la presente memoria también son aplicables a materiales compuestos para su utilización como agentes de curado en poliésteres insaturados. Ventajosamente, los compuestos como se describen en la presente memoria proporcionan una dispersión eficiente y homogénea en matrices de materiales compuestos basados en poliéster insaturado y proporcionan un curado eficaz de los mismos. A diferencia de las aplicaciones de revestimiento, pintura y tinta, en las que el oxígeno del ambiente sirve como iniciador, se necesita un iniciador de peróxido para aplicaciones de materiales compuestos para iniciar el curado.

Se observa que los diversos componentes que forman el compuesto polimérico o los diversos componentes que describen el compuesto polimérico descrito anteriormente pueden ser alternativas que pueden combinarse en diversas combinaciones aplicables y operables dentro del alcance de la presente invención.

Proceso de síntesis general

Una forma de realización como se describe en la presente divulgación se refiere a procesos para preparar los compuestos poliméricos como se describe en la presente memoria. Los procesos se basan en formar una mezcla de un hidroxiaácido y un ácido carboxílico saturado, y hacer reaccionar la mezcla con una materia prima que contiene metal, obteniendo así un compuesto intermedio. A continuación, el compuesto intermedio se hace reaccionar adicionalmente con un isocianato (por ejemplo, un isocianato polifuncional). Ventajosamente, los hidroxiaácidos se polimerizan con iones metálicos divalentes y se hacen reaccionar adicionalmente con isocianatos en una forma de realización, permitiendo así tanto la funcionalidad del ácido carboxílico como los grupos hidroxilo en la misma molécula.

Haciendo referencia ahora a la figura 2, se muestra un diagrama de flujo de un procedimiento 200 para preparar los compuestos poliméricos según una forma de realización como se describe en la presente divulgación. El procedimiento 200 incluye mezclar un hidroxiaácido y un ácido carboxílico saturado para formar una mezcla en la etapa 202, y después hacer reaccionar la mezcla con un hidróxido metálico para formar un producto intermedio en la etapa 204. El procedimiento 200 incluye además la polimerización del producto intermedio con un isocianato polifuncional en la etapa 206 para formar de este modo un polímero uretanizado que contiene metal que tiene un contenido de metal mayor que 6% en peso, y una solubilidad en agua según OCDE 105 inferior a 20 mg/l, en el que el polímero uretanizado es soluble en un disolvente con bajo VOC en la etapa 208. Finalmente, el polímero uretanizado se disuelve o se solvata en un disolvente con bajo VOC en la etapa 210.

En una forma de realización, la mezcla de hidroxiaácido y ácido carboxílico en la etapa 202 está formada de 50% a 80% en peso de hidroxiaácido y de 20% a 50% en peso de ácido carboxílico.

En una forma de realización, el hidroxiaácido es ácido ricinoleico, el ácido carboxílico saturado es ácido neodecanoico, el hidróxido metálico es hidróxido de cobalto o hidróxido de manganeso, y el isocianato es diisocianato de isoforona (IPDI).

5 En otras formas de realización, el hidroxiaácido puede ser por lo menos un miembro del grupo que incluye ácido ricinoleico o un ácido sintético que tiene grupos metilol o etilol.

En otras formas de realización, el ácido carboxílico saturado puede ser por lo menos un miembro del grupo que incluye ácido neodecanoico, ácido isononanoico, y ácido bis(2-etilhexanoico).

10 En aún otra forma de realización, el procedimiento 200 incluye disolver el polímero uretanizado en un disolvente con bajo VOC, en el que el disolvente con bajo VOC es al menos un miembro del grupo que consiste en ésteres de lactato (por ejemplo, lactato de etilo, lactato de metilo, u otro éster de ácido láctico con un alcohol) y ésteres de ácido graso (por ejemplo, linoleato de butilo).

15 En una forma de realización, una materia prima que contiene metal es hidróxido de cobalto o una sal u óxido de manganeso, tal como, en un ejemplo, acetato de manganeso (II) tetrahidratado.

20 La polimerización adicional se lleva a cabo entonces con un isocianato polifuncional, comúnmente un isocianato bifuncional, y, en un ejemplo, es diisocianato de isoforona (IPDA). Otros isocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HDI), y similares. También se pueden usar mezclas de di- y monoisocianatos (por ejemplo, isocianato de metileno) para controlar el peso molecular promedio.

25 La composición también se puede modificar añadiendo como diluyentes polímeros que no contienen metal. Los disolventes pueden dejarse, eliminarse o cambiarse para ajustar la viscosidad final del producto listo para usar.

Para ser usable para los fines descritos, el producto final es soluble en la mayoría de los polímeros que se utilizan en la fabricación de revestimientos, pinturas y tintas.

30 Existen varios procedimientos conocidos para determinar el peso molecular de estos tipos de compuestos. Un procedimiento primario utilizado es el procedimiento normal de cromatografía de permeación de gel (GPC). Los análisis se realizaron en una columna de poliestireno, con muestras diluidas en tetrahidrofurano. Se usaron patrones de poliestireno para la calibración, y después se verificó el procedimiento en aceites vegetales normales y aceites corporales para su verificación. Antes de la inyección, las muestras pueden descomponerse, y los pesos moleculares calcularse de nuevo a la sustancia original.

35 Las preparaciones normalmente dieron como resultado compuestos poliméricos que incluyen un polímero uretanizado que contiene metal que tiene un contenido de metal entre 6% y 8% en peso, y una solubilidad en agua según OCDE 105 inferior a 20 mg/l, en los que el polímero uretanizado era soluble en un disolvente con bajo VOC. En algunos ejemplos, el polímero uretanizado también se sintetizó para tener un peso molecular medio menor que alrededor de 2000 Da.

40 De este modo, los complejos que contienen metal uretanizados poliméricos con baja solubilidad en agua pueden formularse sobre la base de hidroxiaácidos y ácidos carboxílicos saturados, que reaccionan con un compuesto metálico y después reaccionan adicionalmente con un isocianato, siendo el producto de reacción soluble en disolventes de éster.

45 Alternativamente, los complejos que contienen metal uretanizados poliméricos con baja solubilidad en agua pueden formularse sobre la base de hidroxiaácidos, ácidos grasos, ácidos carboxílicos saturados, que reaccionan con un compuesto metálico y después reaccionan con un isocianato, siendo el producto de reacción soluble en disolventes de éster.

50 Ejemplos de síntesis de compuestos poliméricos que contienen metal

55 Ejemplo 1

En un matraz de reacción cilíndrico con posibilidad de calentamiento y enfriamiento, equipado con un agitador de alto par calentado y bajo un manto de nitrógeno, se preparó una mezcla de 293 gramos de ácido ricinoleico y 75 gramos de ácido neodecanoico. El ácido ricinoleico y el ácido neodecanoico se cargaron y se calentaron lentamente hasta alcanzar una temperatura de 120°C, para formar una mezcla.

60 Cuando la temperatura alcanzó 120°C, se alimentaron gradualmente 60 gramos de hidróxido de cobalto a la mezcla hasta que la temperatura alcanzó 180°C. Cuando se completó la adición de hidróxido de cobalto, el reactor se ajustó a 210°C y se agitó durante una hora a vacío para formar un compuesto intermedio.

El compuesto intermedio se enfrió hasta 120°C, y después se añadieron 30 gramos de diisocianato de isoforona (IPDI). Después de media hora de reacción, el contenido se enfrió hasta 80°C para formar un compuesto polimérico uretanizado que contiene cobalto. Después se añadieron 170 gramos de lactato de etilo, ventajosamente, un disolvente con bajo VOC, y la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente.

El compuesto polimérico uretanizado que contiene cobalto formado era un producto líquido viscoso y de color púrpura con un contenido de cobalto mayor que 6% en peso, un peso molecular medio de alrededor de 2000 Da, y una viscosidad media de alrededor de 2500 cP. De una muestra, el disolvente se eliminó a alto vacío, y la solubilidad en agua se ensayó según OCDE 105. La solubilidad en agua fue 11 mg/l después de 24 horas de agitación a 20°C.

Ejemplo 2

En un reactor cilíndrico de 1 litro de capacidad con posibilidad de calentamiento y enfriamiento, equipado con una entrada de gas inerte, entradas de producto, y un agitador de alto par calentado, se cargaron 520 gramos de ácido ricinoleico. El ácido se llevó a una atmósfera inerte con un amplio flujo de nitrógeno, se puso en marcha el agitador, y el reactor se llevó hasta una temperatura de 100°C.

Lentamente, se añadieron 81.6 g de hidróxido de cobalto disponible comercialmente. A medida que aumentaba la viscosidad del producto de reacción, la temperatura se elevó, y se ajustó la potencia del agitador. El agua de reacción se recogió a través de un condensador y se verificó el peso. Al final de la reacción, la temperatura era de 180°C, y se mantuvo así durante 1 hora.

La mezcla de reacción se enfrió después con la adición lenta de lactato de etilo anhidro hasta que se obtuvo un líquido púrpura oscuro, que fluye libremente, a una temperatura entre 80°C y 90°C. Después, se añadieron 45 g de diisocianato de isoforona en tres porciones durante un período de 1 hora, y la mezcla se mantuvo a temperatura constante durante 2 horas. El producto se muestreó entonces y se comprobó el isocianato libre restante usando un equipo FTIR. Cuando no se pudo detectar isocianato libre, entonces se descargó el producto, se filtró, se midió el contenido de cobalto, y se ajustó para 6% p/p de cobalto con lactato de etilo adicional.

Se preparó una muestra eliminando el disolvente a alto vacío. Después, se midió la solubilidad en agua del producto de reacción según OCDE 105, y se encontró un valor de 8 mg de Co/l después de 24 horas de agitación a 20°C.

Ejemplo 3

Usando el mismo equipo que el descrito anteriormente con respecto al Ejemplo 2, se cargaron 360 gramos de ácido ricinoleico y 91 gramos de ácido neodecanoico, y usando sustancialmente el mismo procedimiento que el descrito anteriormente con respecto al Ejemplo 2, se cargaron 81.6 gramos de hidróxido de cobalto y se hicieron reaccionar con la mezcla de ácido ricinoleico y ácido neodecanoico. Finalmente, la reacción se completó con 45 gramos de diisocianato de isoforona. El producto de reacción se diluyó con lactato de etilo anhidro hasta una concentración de 6% p/p de cobalto.

Se midió la solubilidad en agua del producto de reacción según la OCDE 105, y se encontró un valor de 13 mg de Co/l después de 24 horas de agitación a 20°C.

Ejemplo 4

En un reactor cilíndrico de 1 litro de capacidad con posibilidad de calentamiento y enfriamiento, equipado con una entrada de gas inerte, entradas de producto, y un agitador de alto par calentado, se cargaron 520 gramos de ácido ricinoleico. El ácido se llevó a una atmósfera inerte con un amplio flujo de nitrógeno, se puso en marcha el agitador, y el reactor se llevó hasta una temperatura de 100°C.

Lentamente, se cargaron 207 gramos de acetato de manganeso (II) tetrahidratado, y se hicieron reaccionar con el ácido ricinoleico. A medida que aumentaba la viscosidad del producto de reacción, la temperatura se elevó y se ajustó la potencia del agitador. El agua de reacción se recogió a través de un condensador y se verificó el peso. Al final de la reacción, la temperatura era de 180°C y se mantuvo así durante 1 hora.

La eliminación del ácido acético se empujó con flujo de nitrógeno a presión reducida. La mezcla de reacción se enfrió después con la adición lenta de lactato de etilo anhidro hasta que se obtuvo un líquido púrpura oscuro, que fluye libremente, a una temperatura entre 80°C y 90°C. Después, se añadieron 45 g de diisocianato de isoforona en tres porciones durante un período de 1 hora, y la mezcla se mantuvo a temperatura constante durante 2 horas. El producto se muestreó entonces y se comprobó el isocianato libre restante usando un equipo de FTIR. Cuando no se pudo detectar isocianato libre, el producto se descargó entonces, se filtró, se midió el contenido de cobalto, y se ajustó para 6% p/p de manganeso con lactato de etilo anhidro adicional.

Se midió la solubilidad en agua del producto según OCDE 105, y se encontró un valor de 5 mg de Mn/l después de 24 horas de agitación a 20°C.

Ejemplo 5

Usando el mismo equipo que el descrito anteriormente con respecto al Ejemplo 4, se cargaron juntos 360 gramos de ácido ricinoleico y 91 gramos de ácido neodecanoico. Usando sustancialmente el mismo procedimiento descrito anteriormente con respecto al Ejemplo 4, se cargaron 207 g de acetato de manganeso (II) tetrahidratado y se hicieron reaccionar. Finalmente, la reacción se completó con 45 g de diisocianato de isoforona. El producto de reacción se diluyó con lactato de etilo anhidro hasta un contenido de manganeso de 6% p/p.

Se midió la solubilidad en agua del producto de reacción según OCDE 105, y se encontró un valor de 16 mg de Mn/l después de 24 horas de agitación a 20°C.

La Tabla 1 a continuación resume el rendimiento de secado de las sustancias obtenidas en los Ejemplos 1 a 3 con una resina alquídica de aceite larga estándar (70% de sólidos). Se usó una mezcla estándar de Co-Ca-Zr (se fijaron los contenidos de metal) con 0.013% de cobalto, 0.06% de calcio, 0.06% de circonio. El contenido de sólidos de la formulación de pintura fue 65% con una concentración en volumen de pigmento de 18%. Se usó un dispersador de alta velocidad con una velocidad de 23 m/s para agitar las mezclas durante 30 minutos. Los ensayos se realizaron a 25°C y a 55% de humedad relativa.

Tabla 1

Compuesto de cobalto	Tiempo de secado de la superficie	Tiempo durante todo el secado
Ejemplo 1	1 hora	3 horas 20 min
Ejemplo 2	1 hora 10 min	3 horas 30 min
Ejemplo 3	1 hora 30	3 horas 30min
Octoato de cobalto	1 hora 10 min	3 horas 20 min

La Tabla 2 a continuación resume el rendimiento de las sustancias de los ejemplos 1 a 5 como un acelerador de curado de poliéster. Se mezclaron 100 partes de resina de poliéster insaturado con un acelerador de curado de poliéster estándar de 0.2 phr (por cien de resina) de 2-etilhexanoato de cobalto (4% de cobalto) (catalizador). Después de llevar la muestra hasta 25°C en un baño de agua, se mezclaron 2 phr de iniciador de poliéster Butanox M 60 de AkzoNobel en la preparación, y se registraron el tiempo de gelificación, el tiempo del pico, la temperatura del gel, y el aspecto final. Lo mismo se repitió para las sustancias del Ejemplo 1 al 3 en lugar del estándar de 2-etilhexanoato de cobalto (4% de cobalto).

Tabla 2

Compuesto de cobalto	Tiempo de gel	Tiempo del pico	Temp del pico	Aspecto
Ejemplo 1	17 min 10 s	29 min 25 s	147°C	Púrpura muy claro
Ejemplo 2	16 min 33 s	31 min 17 s	144°C	Púrpura muy claro
Ejemplo 3	14 min 34 s	32 min 48 s	142°C	Púrpura muy claro
Octoato de cobalto	15 min 27 s	33 min 52 s	145°C	Púrpura muy claro

Utilización de compuestos

Una forma de realización como se describe en la presente divulgación se refiere a la utilización de los compuestos poliméricos tal como se describe en la presente memoria como catalizadores para el secado de revestimientos, pinturas y tintas a base de polímeros insaturados.

Haciendo referencia ahora a la figura 3, se muestra un diagrama de flujo de un procedimiento 300 para curar una composición de revestimiento a base de polímero según una forma de realización como se describe en la presente divulgación. El procedimiento 300 incluye en la etapa 302 la provisión de un compuesto polimérico que incluye un polímero uretanizado que contiene metal que tiene un contenido de metal entre 6% y 8% en peso, y una solubilidad en agua según OCDE 105 inferior a 20 mg/l, en el que el polímero uretanizado es soluble en un disolvente con bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (bajo VOC). El procedimiento 300 incluye además mezclar el compuesto polimérico con un aglutinante a base de polímero modificado con ácido graso insaturado en la etapa 304, y secar la mezcla del compuesto polimérico y el aglutinante en la etapa 306. Se puede usar un disolvente con bajo VOC según corresponda dentro de este procedimiento.

Otra forma de realización se refiere a la utilización de los compuestos poliméricos que contienen cobalto como se describe en la presente memoria como catalizadores de curado para endurecer poliésteres insaturados.

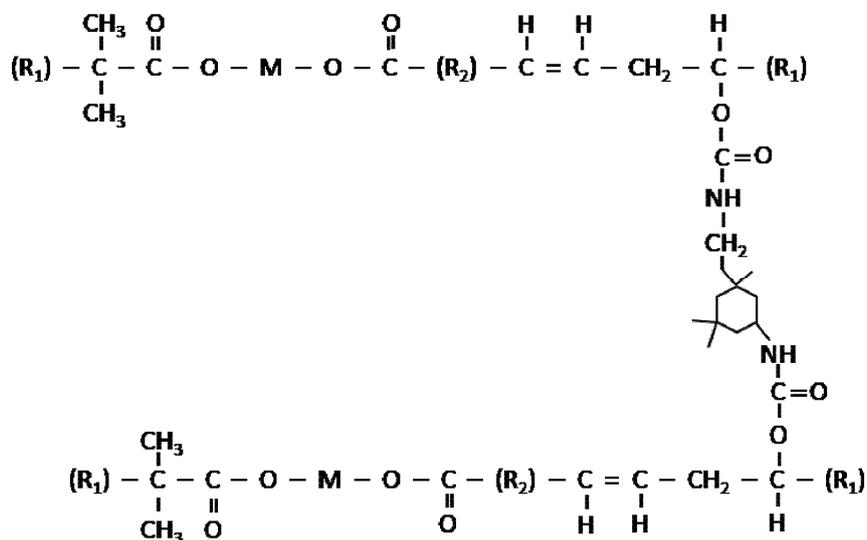
Dentro del alcance de la presente invención, las siguientes descripciones son aplicables como alternativas en cualquier combinación operable con todas las formas de realización de los compuestos poliméricos y su preparación y utilización descritas anteriormente: el polímero uretanizado es soluble en tintas de impresión que incluyen resinas de hidrocarburos, resinas alquídicas, o cualquier combinación de las mismas; el disolvente con bajo VOC es un disolvente de éster; el disolvente de éster es al menos un miembro del grupo que consiste en un éster de lactato, un éster de ácido graso, y cualquier combinación de los mismos; el metal es una parte integrante de una cadena principal del compuesto polimérico; el metal es cobalto o manganeso, y el contenido de metal está comprendido entre 6% y 8% en peso; el polímero uretanizado es soluble con el disolvente con bajo VOC para formar una mezcla que tiene una viscosidad global menor que 3000 cP a 20°C; el polímero uretanizado tiene un peso molecular medio menor que 2000 Da; el polímero uretanizado se forma al menos en parte a partir de un hidroxilácido, un ácido carboxílico saturado, un hidróxido metálico, y un isocianato; el hidroxilácido es ácido ricinoleico, el ácido carboxílico es ácido neodecanoico, el hidróxido metálico es hidróxido de cobalto o hidróxido de manganeso, y el isocianato es diisocianato de isoforona (IPDI); y cualquier combinación aplicable de los mismos.

15 Ventajosamente, el compuesto polimérico de la presente invención es soluble en un disolvente “verde” respetuoso con el medio ambiente, que en un ejemplo puede ser bioderivado, biodegradable, y/o tener un bajo contenido de VOC. De este modo, los compuestos poliméricos uretanizados de la presente invención, los procedimientos de preparación de dichos compuestos, y la utilización de dichos compuestos, tal como se describe en la presente memoria, evitan en gran medida los efectos tóxicos al reducir la disponibilidad de los iones metálicos en sistemas acuosos (a través de una baja solubilidad en agua) y al ser solubles en un disolvente “verde” (por ejemplo, biodegradable) y de bajo VOC, a la vez que proporciona un mayor contenido de metal para una funcionalidad mejorada catalítica, secante, modificadora, y/o aceleradora.

25 Los ejemplos anteriores se han proporcionado simplemente con el propósito de explicación y de ninguna manera deben interpretarse como limitativos de la presente invención. Si bien la presente invención se ha descrito con referencia a formas de realización, las palabras usadas en la presente memoria pretenden ser palabras de descripción e ilustración, en lugar de palabras de limitación. Si bien la presente invención se ha descrito con referencia a materiales y formas de realización particulares, la presente invención no pretende limitarse a los detalles descritos en la presente memoria. Por ejemplo, los diversos componentes que forman el compuesto polimérico o los diversos componentes que describen el compuesto polimérico descrito anteriormente pueden ser alternativas que pueden combinarse en diversas combinaciones aplicables y funcionales dentro del alcance de la presente invención. Más bien, la presente invención se extiende a todas las estructuras, materiales y utilidades funcionalmente equivalentes, tal como los que están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Todos los términos usados en esta divulgación deben interpretarse de la manera más amplia posible según el contexto.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto polimérico para su utilización como agente de polimerización en revestimientos, pinturas o tintas, comprendiendo el compuesto polimérico un polímero uretanizado que contiene metal que presenta la siguiente fórmula:



en la que

M es un metal;
 R₁ es un primer grupo alquilo; y
 R₂ es un segundo grupo alquilo,

en el que el metal es cobalto o manganeso, en el que el polímero uretanizado que contiene metal presenta un contenido de metal comprendido entre 6% y 8% en peso, y una solubilidad en agua según OCDE 105 inferior a 20 mg/l, y en el que el polímero uretanizado es soluble en un disolvente con bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (bajo VOC).

2. Compuesto polimérico según la reivindicación 1, en el que el primer grupo alquilo R₁ incluye 6 átomos de carbono, y en el que el segundo grupo alquilo R₂ incluye 7 átomos de carbono.

3. Compuesto polimérico según la reivindicación 1, en el que el disolvente con bajo VOC es un disolvente de éster.

4. Compuesto polimérico según la reivindicación 3, en el que el disolvente de éster es por lo menos un miembro del grupo que consiste en un éster de lactato y un éster de ácido graso.

5. Compuesto polimérico según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4, en el que el polímero uretanizado es soluble con el disolvente para formar una mezcla con una viscosidad global menor que 3000 cP a 20°C.

6. Compuesto polimérico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero uretanizado es soluble en tintas de impresión que incluyen resinas de hidrocarburos, resinas alquídicas, o cualquier mezcla de las mismas.

7. Compuesto polimérico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el metal es una parte integrante de una cadena principal del compuesto polimérico.

8. Compuesto polimérico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el metal M es Co²⁺, el primer grupo alquilo R₁ es C₆H₁₃, y el segundo grupo alquilo R₂ es C₇H₁₄.

9. Compuesto polimérico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el polímero uretanizado está formado por lo menos en parte a partir de un hidroxácido, un ácido carboxílico saturado, un hidróxido metálico, y un isocianato.

10. Compuesto polimérico según la reivindicación 9, en el que el hidroxácido es ácido ricinoleico, el ácido carboxílico es ácido neodecanoico, el hidróxido metálico es hidróxido de cobalto o hidróxido de manganeso, y el

isocianato es diisocianato de isoforona (IPDI).

- 5 11. Composición secante, que comprende el compuesto polimérico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 disuelto en un disolvente con bajo VOC, en la que el disolvente con bajo VOC es por lo menos un miembro del grupo que consiste en un éster de lactato, un éster de ácido graso, y cualquier combinación de los mismos.
12. Composición de revestimiento, que comprende el compuesto polimérico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y un aglutinante a base de polímero modificado con ácido graso insaturado.
- 10 13. Composición de revestimiento según la reivindicación 12, en la que el compuesto polimérico es un primer polímero uretanizado que contiene metal, en la que la composición de revestimiento comprende asimismo un segundo compuesto que contiene metal, y en la que el primer metal y el segundo metal son metales diferentes.
- 15 14. Proceso para preparar el compuesto polimérico según la reivindicación 1, comprendiendo el proceso:
mezclar un hidroxilácido y un ácido carboxílico saturado para formar una mezcla;
hacer reaccionar la mezcla con un hidróxido metálico para formar un producto intermedio; y
20 polimerizar el producto intermedio con un isocianato para formar un polímero uretanizado que contiene metal con un contenido de metal comprendido entre 6% y 8% en peso, y una solubilidad en agua según OCDE 105 inferior a 20 mg/l, en el que el polímero uretanizado es soluble en un disolvente con bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (bajo VOC).
- 25 15. Proceso según la reivindicación 14, en el que el hidroxilácido es ácido ricinoleico, el ácido carboxílico es ácido neodecanoico, el hidróxido metálico es hidróxido de cobalto o hidróxido de manganeso, y el isocianato es diisocianato de isoforona (IPDI).
- 30 16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 15, que comprende asimismo disolver el polímero uretanizado en un disolvente con bajo VOC, en el que el disolvente con bajo VOC es por lo menos un miembro del grupo que consiste en un éster de lactato, un éster de ácido graso, y cualquier combinación de los mismos.
- 35 17. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que el polímero uretanizado es soluble con el disolvente para formar una mezcla con una viscosidad global menor que 3000 cP a 20°C.
- 40 18. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que la mezcla está formada de 50% a 80% en peso de hidroxilácido y de 20% a 50% en peso de ácido carboxílico.
- 45 19. Procedimiento de curado de una composición de revestimiento a base de polímero, comprendiendo el procedimiento:
proporcionar un compuesto polimérico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
mezclar el compuesto polimérico con un aglutinante a base de polímero modificado con ácido graso insaturado;
y
secar un revestimiento de la mezcla del compuesto polimérico y el aglutinante.
- 50 20. Utilización del compuesto polimérico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como un catalizador de curado para endurecer un poliéster insaturado, en la que el compuesto polimérico es un polímero uretanizado que contiene cobalto.

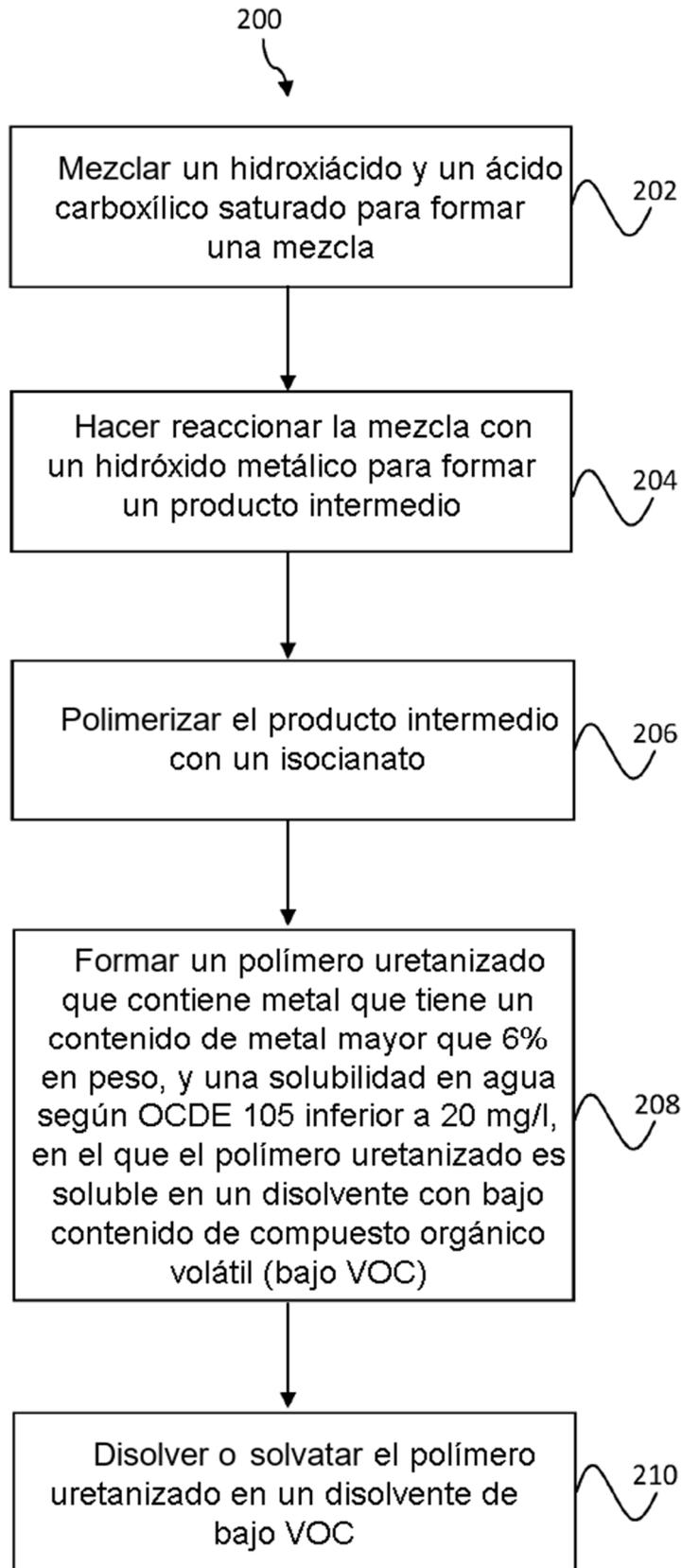


FIG. 2

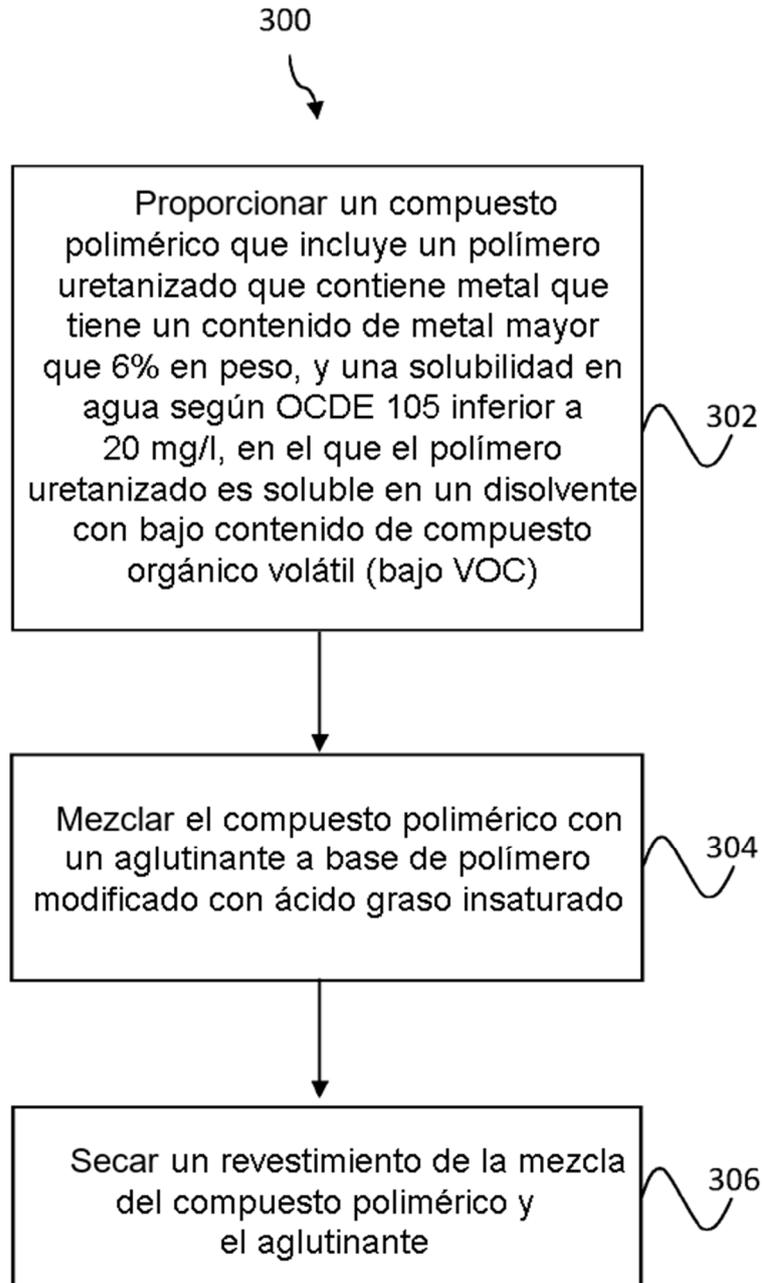


FIG. 3