

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 386**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/02** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/09** (2006.01)  
**C08G 18/12** (2006.01)  
**C08G 18/28** (2006.01)  
**C08G 18/75** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)  
**C07C 267/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2009 E 09724985 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2274353**

54 Título: **Policarbodiimidas**

30 Prioridad:

**27.03.2008 US 56306**

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

**20.11.2013**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 West 143rd Street  
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**AMBROSE, RONALD R.;  
CHASSER, ANTHONY M.;  
FUHRY, MARY ANN M.;  
ZHOU, HONGYING;  
MCCOLLUM, GREGORY J. y  
SCHWENDEMAN, IRINA G.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 430 386 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

Policarbodiimidas

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a policarbodiimidas, procedimientos para su preparación; a composiciones de revestimiento de base acuosa que contienen policarbodiimidas y al uso de dichas composiciones de revestimiento de base acuosa para revestir varios sustratos de cuero, cuero artificial y fibrosos.

**Antecedentes de la invención**

10 Muchos sustratos, tales como materiales textiles, uretano termoplástico, espuma de acetato de etilen vinilo y cuero, tienen una cantidad significativa de flexibilidad. Con frecuencia, es deseable revestir estos sustratos con un revestimiento que mejore el aspecto, la resistencia al agua, resistencia química, resistencia a la abrasión, resistencia ultravioleta y la durabilidad. También puede ser deseable revestir o de lo contrario "decorar" estos sustratos para proporcionar un aspecto mejorado, aplicar un patrón, y similares. Muchos revestimientos que mejoran estas propiedades son revestimientos rígidos apropiados para su uso sobre sustratos rígidos. Cuando se aplica un revestimiento rígido, tal como un revestimiento acrílico, sobre un sustrato flexible, con frecuencia el revestimiento se fisura y se desprende del sustrato cuando se dobla el sustrato. Por consiguiente, se desea un revestimiento flexible apropiado para su uso en sustratos flexibles.

15 El cuero, incluyendo el cuero artificial, y los materiales fibrosos tales como materiales textiles tejidos y no tejidos se usan en la fabricación de calzado. Para determinado calzado tal como calzado atlético, se está poniendo de moda impartir color a los sustratos. Normalmente, esto se hace aplicando un revestimiento superficial que imparte color al sustrato. Para esta aplicación, normalmente la composición de revestimiento contiene un pigmento que imparte color o colorante y un aglutinante resinoso. El aglutinante resinoso debería proporcionar al sustrato adhesión, flexibilidad, resistencia a la abrasión y resistencia a la luz ultravioleta. Además, estas propiedades se deberían obtener por medio de procesado del revestimiento a baja temperatura tal como temperatura ambiente. Además, debido a las preocupaciones ambientales, preferentemente el revestimiento debería ser de base acuosa.

25 Se conocen las composiciones de base acuosa basadas en polímeros que contienen un grupo de ácido carboxílico y agentes de reticulación de policarbodiimidas para dichas aplicaciones. Normalmente, se prepara una policarbodiimida de un poliisocianato alifático o cicloalifático y se dispersa en un medio acuoso con una sal de amina de un polímero que contiene un grupo de ácido carboxílico. Para contribuir a la dispersión de la policarbodiimida y la estabilización de la dispersión resinosa, se somete la policarbodiimida a terminación con grupos hidrófilos tales como polialcoholes. Dichas policarbodiimidas hidrófilas se describen en el documento U.S. 2006/0106189. No obstante, existen dificultades asociadas a las policarbodiimidas preparadas con poli(alcoholes de oxialquilenos). Las policarbodiimidas experimentan una transformación de fase inusual durante su preparación. Son líquidas a la temperatura de reacción de aproximadamente 140 °C y se vuelven sólidas tras enfriamiento y posteriormente se vuelven de nuevo líquidas tras enfriamiento adicional hasta temperatura ambiente. Esto presenta problemas considerables cuando se preparan policarbodiimidas en grandes cantidades. El hecho de tener que esperar hasta que el producto de reacción de policarbodiimida se haya enfriado hasta temperatura ambiente antes de la descarga de la policarbodiimida es un problema significativo. Para los reactores de tamaño comercial, esto podría suponer un tiempo prolongado a menos que se aplique un enfriamiento externo costoso. De igual forma, se presume la estabilidad de las dispersiones de dichas policarbodiimidas y el documento U.S. 2004/0106189 divulga una etapa separada de adición de una base para estabilizar la dispersión. Aunque resulta posible, esto añade una etapa al procedimiento de fabricación, lo que aumenta el coste de fabricación.

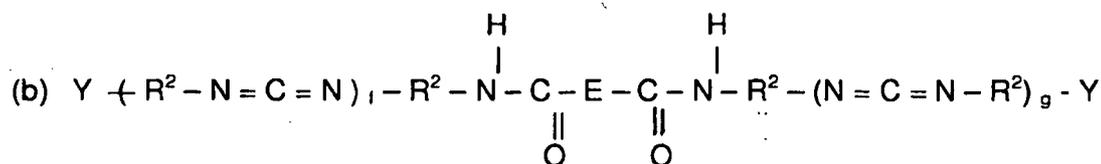
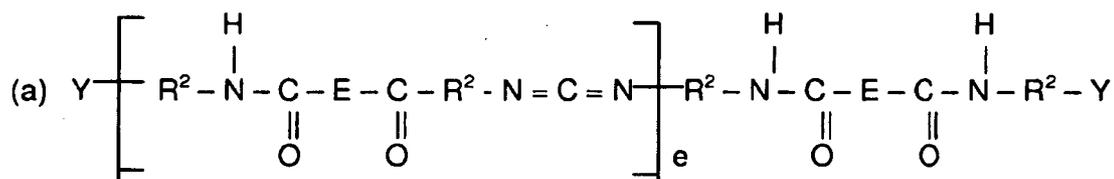
**Sumario de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una policarbodiimida que comprende:

45 (a) calentar un poliisocianato en presencia de un catalizador para formar una policarbodiimida que tiene una funcionalidad de NCO terminal en el que se añade un material que contiene hidrógeno activo antes, durante o después de la formación de policarbodiimida;

(b) hacer reaccionar la policarbodiimida de (a) con una poliéter amina que tiene un peso molecular mayor de 500 y que tiene una relación molar de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno mayor de 1:1.

50 De igual forma, la invención se refiere a una policarbodiimida que tiene una fórmula estructural seleccionada entre (a) o (b) siguiente, incluyendo sus mezclas.

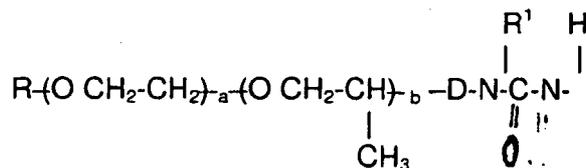


en la que e es un número entero de 2 a 20; f y g son cada uno al menos 1, y f+g es un número entero hasta 20; E es un radical seleccionado entre



5

en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son radicales de hidrocarburo; R<sup>4</sup> es hidrógeno o un radical de hidrocarburo; Y es un radical de estructura:



10

en la que R es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; a es de 5 a 50 y b es de 0 a 35, y cuando b está presente la relación molar de a con respecto a b es de al menos 1:1; R<sup>1</sup> es hidrógeno o un radical de hidrocarburo y D es un grupo de engarce divalente o un enlace químico.

15

En otra realización, la invención se refiere a una composición termoestable de base acuosa que comprende una policarbodiimida modificada en cuanto a naturaleza hidrófila y una resina que contiene un grupo carboxilo, en la que la policarbodiimida tiene una estructura tal que una unidad de carbodiimida o policarbodiimida está unida a una unidad procedente de un poliol, poliamina o politiol por medio de un enlace uretano, urea o tiouretano y está presente una unidad hidrófila en una o más posiciones terminales de la policarbodiimida, en la que la unidad de policarbodiimida procede de una poliéter amina que tiene un peso molecular de al menos 500; que tiene una relación molar de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno mayor que 1:1 y está unida a la policarbodiimida por medio de un engarce de urea.

20

En otra realización, la invención se refiere a un procedimiento de formación de un revestimiento sobre cuero, cuero artificial, material textil, fibras y sustratos no tejidos que comprende;

25

- (a) aplicar una composición de revestimiento de base acuosa al sustrato,
- (b) coalescer la composición de revestimiento para formar una película sustancialmente continua, y
- (c) calentar la película para formar un revestimiento curado;

30

en el que la composición de base acuosa comprende una resina que contiene un grupo carboxilo y una policarbodiimida modificada en cuanto a naturaleza hidrófila y en el que la policarbodiimida tiene una estructura tal que una unidad de carbodiimida o una unidad de policarbodiimida está unida a una unidad seleccionada entre uretano, tiouretano o urea y una unidad hidrófila procedente de una poliéter amina que tiene un peso molecular mayor de 500 y que tiene una relación molar de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno mayor de 1:1; la unidad hidrófila aparece en una o más posiciones terminales de la policarbodiimida por medio de un engarce de urea.

**Descripción detallada**

Plural incluye singular y viceversa. Por ejemplo, aunque se hace referencia en la presente memoria, incluyendo las reivindicaciones, a "un" poliisocianato, "una" policarbodiimida, "un" material que contiene hidrógeno activo, "una" poliéter amina y similares, se pueden usar uno o más de cualquiera de estos u otros componentes.

5 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que explican el amplio alcance de la invención son aproximaciones, se presentan los valores numéricos explicados en los ejemplos específicos de la manera más precisa posible. No obstante, cualquier valor numérico contiene inherentemente determinados errores que proceden necesariamente de la variación normalizada encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

10 También, debería entenderse que se pretende que cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria incluya todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los sub-intervalos entre (e incluyendo) el citado valor mínimo 1 y el citado valor máximo 10, es decir, que tenga una valor mínimo igual o mayor de 1 y un valor máximo igual o menor de 10.

15 En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural engloba el singular, a menos que se afirme específicamente lo contrario. Además, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o", a menos que se afirme específicamente lo contrario, incluso aunque "y/o" se puede usar explícitamente en determinados casos.

El término "polímero" también se entiende que incluye copolímero y oligómero.

Acrílico y metacrílico se designan como (met)acrílico.

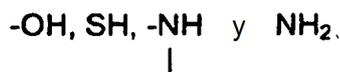
Alifático y cicloalifático se designan como (ciclo)alifático.

20 Las policarbodiimidias de la presente invención se preparan haciendo reaccionar un poliisocianato en presencia de un catalizador apropiado para formar una policarbodiimida que tiene una funcionalidad NCO terminal, en la que el compuesto que contiene hidrógeno activo se añade antes, durante o después de la formación de la policarbodiimida.

25 El poliisocianato que se usa en la presente invención puede ser un poliisocianato alifático, incluyendo cicloalifático o un aromático o mezcla de los dos. Los poliisocianatos alifáticos incluyendo cicloalifáticos son particularmente apropiados ya que se ha comprobado que estos pueden proporcionar mejor estabilidad de color en el revestimiento resultante. Los poliisocianatos pueden contener de 2 a 4, tal como 2 grupos isocianato por molécula. Ejemplos de poliisocianatos superiores apropiados son triisocianato de 1,2,4-benceno e isocianato de polimetileno y polifenilo. Ejemplos de diisocianatos aromáticos apropiados son diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno y diisocianato de tolieno. Ejemplos de diisocianatos alifáticos apropiados son diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno. También se pueden emplear diisocianatos cicloalifáticos y pueden impartir mejor estabilidad de color y/o resistencia a la abrasión al producto. Ejemplos incluyen diisocianato de 1,4-ciclohexilo, diisocianato de isoforona, diisocianato de alfa, alfa-xilileno y 4,4-metilen-bis(ciclohexi isocianato). También se pueden usar poliisocianatos orgánicos sustituidos en los cuales los sustituyentes son nitro, cloro, alcoxi y otros grupos que no son reactivos con los grupos hidroxilo o con los hidrógenos activos y con la condición de que los sustituyentes no ocupen una posición que dé lugar a un grupo isocianato no reactivo.

35 El poliisocianato puede ser un aducto que contiene NCO tal como el que se formaría por ejemplo cuando el compuesto que contiene hidrógeno activo estuviera presente antes o durante la formación de la policarbodiimida.

40 El compuesto que contiene hidrógeno activo es un espaciador o expansor de cadena que engarza poliisocianatos juntos para formar aductos-NCO o para engarzar policarbodiimidias con funcionalidad NCO. Se pueden usar cualesquiera compuestos orgánicos que contengan hidrógenos activos. La expresión "átomos de hidrógeno activo" se refiere a hidrógenos que, debido a su posición en la molécula, muestran actividad de acuerdo con el ensayo de Zerewitinoff. Por consiguiente, los hidrógenos activos incluyen átomos de hidrógeno unidos a oxígeno, nitrógeno, o azufre, y de este modo los compuestos útiles incluirán los que tengan al menos dos de estos grupos (en cualquier combinación).



45 Los restos unidos a cada grupo pueden ser alifáticos, incluyendo cicloalifáticos, aromáticos o de un tipo mixto, siendo los restos alifáticos y cicloalifáticos particularmente apropiados.

El material que contiene hidrógeno activo puede contener de 2 a 4, particularmente 2 hidrógenos activos apropiados por molécula.

50

5 Ejemplos de dichos compuestos incluyen aminas, que incluyen poliaminas, aminoalcoholes, derivados con terminación mercapto, y alcoholes que incluyen materiales de polihidroxi (polioles) que son particularmente apropiados debido a la facilidad de reacción con los poliisocianatos. Generalmente, los polioles no dan lugar a reacciones secundarias, proporcionando rendimientos elevados de producto de uretano sin ningún sub-producto y los productos son hidrolíticamente estables. De igual forma, con respecto a los polioles, existe una amplia variedad de materiales disponibles que pueden estar seleccionados para proporcionar un amplio espectro de propiedades deseadas. Además, los polioles tienen velocidades de reacción deseables con los poliisocianatos. Se pueden usar compuestos que contienen hidrógeno activo tanto saturados como insaturados, pero los materiales saturados son particularmente apropiados debido a sus propiedades superiores de revestimiento.

10 Los materiales de polihidroxi o los polioles pueden ser materiales de peso molecular bajo o elevado y, en general, tendrán valores medios de hidroxilo, según viene determinado por medio de la designación ASTM E-222-67, Procedimiento B, de 2000 y por debajo, tal como entre por debajo de 2000 y 10. Se entiende que el término "poliol" incluye materiales que tienen una media de dos o más grupos hidroxilo por molécula.

15 Los polioles incluyen dioles de bajo peso molecular, trioles y alcoholes superiores, polioles que contienen amida de bajo peso molecular y polioles poliméricos superiores tales como poliéster polioles, poliéter polioles, policarbonatos polioles y polímeros (met)acrílicos que contienen hidroxilo. Normalmente, los polímeros tiene valores de hidroxilo de 10 a 180.

20 Los dioles de bajo peso molecular, trioles y alcoholes superiores útiles en la presente invención se conocen en la materia. Tienen valores de hidroxilo de 200 o más, normalmente dentro del intervalo de 200 a 2000. Dichos materiales incluyen polioles alifáticos, en particular polioles de alquileo que contienen de 2 a 18 átomos de carbono. Ejemplos incluyen etilen glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol; polioles cicloalifáticos tales como 1,2-ciclohexanodiol y ciclohexano dimetanol. Ejemplos de trioles y alcoholes superiores incluyen trimetilol propano, glicerol y pentaeritritol. También son útiles polioles que contienen engarces éter tales como dietilen glicol y trietilen glicol y glicerol oxialquilado y dioles de cadena más larga tales como diol dímero o dimerato de hidroxilo etilo.

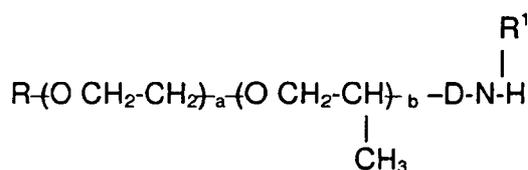
25 Para formar la policarbodiimida, se condensa el poliisocianato con o sin el compuesto que contiene hidrógeno activo o el aducto que contiene NCO, con la eliminación de dióxido de carbono para formar la policarbodiimida, es decir, un polímero que contiene unidades  $-\text{[N=C=N]}_n$ , en la que  $n = 2$  a 20, tal como de 2 a 10.

30 Normalmente, la reacción de condensación se lleva a cabo tomando la solución del poliisocianato o aducto que contiene NCO y calentando en presencia de un catalizador apropiado. Dicha reacción se describe, por ejemplo, por parte de K. Wagner et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 20, p. 819-830 (1981). Ejemplos representativos de catalizadores apropiados se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 2.941.988, patente de EE.UU. N° 3.862.989 y patente de EE.UU. N° 3.896.251. Ejemplos incluyen 1-etil-3-fosfolina, 1-etil-3-metil-3-fosfolin-1-óxido, 1-etil-3-metil-3-fosfolin-1-sulfuro, 1-etil-3-metil-fosfolidina, 1-etil-3-metil-fosfolidin-1-óxido, 3-metil-1-fenil-3-fosfolin-1-óxido y óxido de alquil o hidrocarbilo aril fosfiina de terpeno bicíclico u óxido de canfen fenil fosfiina.

35 La cantidad particular de catalizador usado dependerá en gran medida de la reactividad del propio catalizador y del poliisocianato que se use. Generalmente, un intervalo de concentración de 0,05-5 partes de catalizador por cada 100 partes de aducto es apropiado.

40 La policarbodiimida resultante tiene grupos NCO terminales que posteriormente se hacen reaccionar con un compuesto hidrófilo que contiene hidrógeno activo para impartir naturaleza hidrófila a la policarbodiimida, permitiendo que se disperse en agua. Normalmente, los compuestos hidrófilos son compuestos que son miscibles en agua en cantidades de al menos un 40 % en peso, tal como al menos un 45 % en peso (% en peso basado en el peso total del compuesto hidrófilo y agua y en determinados casos son miscibles con agua en todas las proporciones. Miscible significa que el compuesto hidrófilo no formará una fase separada. El procedimiento usado para determinar la solubilidad en agua es el procedimiento de agitación en matraz OPPTS 830.7840, publicado por la Environmental Protection Agency (EPA).

45 El compuesto hidrófilo es una poliéter amina tal como aminas, preferentemente aminas primarias que tienen una cadena principal de poliéter, normalmente basada en óxido de etileno u óxido mixto de etileno y propileno y que tiene un peso molecular mayor de 500, tal como al menos 1000 en base media en número. Las aminas típicas tienen la siguiente fórmula estructural:



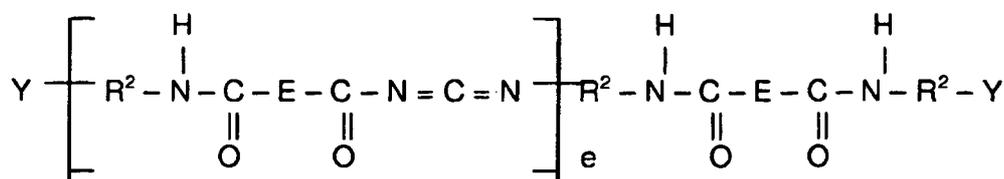
50

en la que R es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; a es de 5 a 50 y b es de 0 a 35, y cuando b está presente la relación molar de a con respecto a b es de al menos 1:1; R<sup>1</sup> es hidrógeno o un radical de hidrocarburo y D es un grupo de engarce divalente o un enlace químico.

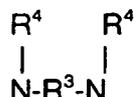
5 La reacción de la poliéter amina con la carbodiimida que contiene NCO se lleva a cabo con un equivalente estequiométrico de amina con respecto a los equivalentes de NCO o un ligero exceso de amina y a una temperatura normalmente de 80 a 110 °C, hasta que el espectro IR de la mezcla de reacción indique que no queda sustancialmente funcionalidad de NCO.

10 Dependiendo de cuando se use el espaciador o expansor de cadena de hidrógeno activo en la reacción, la policarbodiimida tiene una estructura tal que cada unidad de carbodiimida o unidad de policarbodiimida está unida a una unidad seleccionada entre uretano, tiouretano urea, tiourea y aparece una unidad hidrófila en una posición o en las posiciones terminales de la policarbodiimida por medio de un engarce de urea.

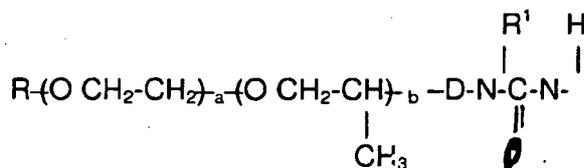
15 Cuando se añade el expansor de cadena de hidrógeno activo antes o durante la formación de la policarbodiimida, es decir, se usa para expandir la cadena un poliisocianato para formar un aducto-NCO, se puede representar la policarbodiimida a partir de la siguiente fórmula estructural cuando el poliisocianato y el compuesto que contiene hidrógeno activo son difuncionales:



en la que e es un número entero de 2 a 20, tal como de 2 a 10; E es un radical seleccionado entre O-R<sup>2</sup>-O: S-R<sup>3</sup>-S y

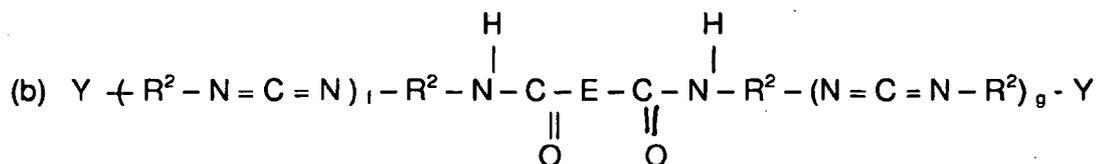


20 en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son cada uno independientemente radicales de hidrocarburo, incluyendo un radical aromático, cicloalifático, arilo y alquilo y R<sup>4</sup> es un hidrógeno o un radical de hidrocarburo tal como un alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono; Y es un radical de la estructura:



25 en la que R es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; a es de 5 a 50 y b es de 0 a 35, y cuando b está presente la relación molar de a con respecto a b es de al menos 1:1; R<sup>1</sup> es hidrógeno o un radical de hidrocarburo y D es un grupo de engarce divalente o un enlace químico.

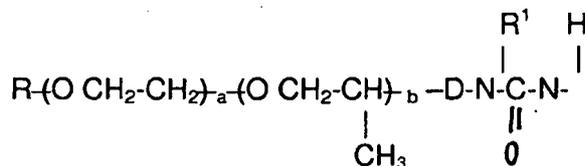
Quando se añade el expansor de cadena de hidrógeno activo después de la formación de la policarbodiimida, es decir, se usa para expandir la cadena una policarbodiimida con funcionalidad de NCO, se puede representar la policarbodiimida a partir de la siguiente fórmula estructural cuando la policarbodiimida con funcionalidad NCO y el compuesto que contiene hidrógeno activo son difuncionales.



30 en la que f y g son cada uno al menos 1, y f+g es un número entero hasta 20 tal como hasta 10; E es un radical seleccionado entre



en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son radicales de hidrocarburo; R<sup>4</sup> es hidrógeno o un radical hidrocarburo; Y es un radical de la estructura



5 en la que R es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; a es de 5 a 50 y b es de 0 a 35, y cuando b está presente la relación molar de a con respecto a b es de al menos 1:1; R<sup>1</sup> es hidrógeno o un radical de hidrocarburo y D es un grupo de engarce divalente o un enlace químico.

10 En las fórmulas anteriores, R<sup>2</sup> puede ser un radical de hidrocarburo que contiene de 2 a 40 átomos de carbono, tal como un radical alifático que contiene de 4 a 10 átomos de carbono o un radical cicloalifático que contiene de 5 a 12 átomos de carbono; R<sup>3</sup> puede ser un radical alifático que contiene de 2 a 20 átomos de carbono o un radical cicloalifático que contiene de 4 a 14 átomos de carbono.

Opcionalmente, un disolvente orgánico puede estar presente en la síntesis de la policarbodiimida. Se pueden usar disolventes polares miscibles con agua tales como N-metil pirrolidona en cantidades de aproximadamente 5-25 por ciento en peso basado en el peso de la mezcla de reacción.

15 La policarbodiimida preparada como se ha descrito anteriormente se dispersa en un medio acuoso por medio de adición de la policarbodiimida al medio acuoso o adición del medio acuoso a la policarbodiimida. La adición se hace lentamente con agitación suave. Preferentemente, está presente un tensioactivo en el medio acuoso durante la etapa de dispersión.

20 Tensioactivos apropiados son tensioactivos aniónicos y no iónicos incluyendo sus mezclas. Dichos tensioactivos se usan normalmente en cantidades de hasta 5, tal como de 0,5 a 5 por ciento en peso basado en el peso de la dispersión acuosa. Los tensioactivos proporcionan estabilidad para la dispersión a temperatura elevada, por ejemplo, 50-60 °C.

25 Ejemplos de tensioactivos son alcoholes grasos etoxilados (unidades de EO: de 3 a 50, alquilo: de C<sub>8</sub> a C<sub>36</sub>), mono-, di- y trialquilfenoles etoxilados (unidades EO: de 3 a 50, alquilo: de C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub>), sales de metales alcalinos de ésteres dialquílicos de ácido sulfosuccínico y también sales de metales alcalinos y sales de amonio de sulfatos de alquilo (alquilo: de C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>) de alcoholes etoxilados (unidades EO: de 4 a 30, alquilo: de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>), de alquilfenoles etoxilados (unidades de EO: de 3 a 50, alquilo: de C<sub>4</sub> a C<sub>9</sub>), de ácidos alquilsulfónicos (alquilo: de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>) y de ácidos alquilarilsulfónicos (alquilo: de C<sub>9</sub> a C<sub>18</sub>).

30 Se puede usar la policarbodiimida modificada en cuanto a naturaleza hidrófila como reticulador para las composiciones de revestimiento termoestables de base acuosa, en combinación con una resina que contenga un grupo carboxilo.

La composición de resina acuosa que contiene carboxilo dentro de la composición de revestimiento termoestable de base acuosa de la presente invención no está particularmente restringida sino que incluye dispersiones o soluciones de resina que contiene carboxilo neutralizada con un agente de neutralización.

35 El valor de ácido del sólido de resina resultante de los grupos carboxilo de la resina que contiene carboxilo no está particularmente restringido sino que, desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento y resistencia al agua de la película de revestimiento, es normalmente de 2 a 200. En particular, cuando la resina anterior se usa en forma de dispersiones acuosas, el valor de ácido del sólido de resina es normalmente de 2 a 30. Cuando se usa en forma soluble en agua, el valor de ácido del sólido de resina es normalmente de 20 a 200. El valor de hidroxilo del  
40 sólido de resina no está particularmente restringido y puede variar de 0 a 300 pero, desde el punto de vista de estabilidad de almacenamiento, normalmente está dentro del intervalo de 10 a 300, más preferentemente de 20 a 200.

45 El agente de neutralización anterior no está particularmente restringido sino que incluye, entre otros, aminas orgánicas tales como monometilamina, dimetilamina, trimetilamina, trietilamina, diisopropilamina, monoetanolamina, dietanolamina y dimetiletanolamina y bases inorgánicas tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio. El grado de neutralización no está particularmente restringido sino que puede estar seleccionado juiciosamente de acuerdo con el peso molecular y el valor de ácido de la resina y es, por ejemplo, del 20 al 120 %.

La resina que contiene carboxilo anterior no está particularmente restringida sino que puede ser, por ejemplo, una resina de poliéster que contiene carboxilo, una resina acrílica o una resina de poliuretano.

La resina de poliéster que contiene carboxilo se puede preparar por medio de condensación de manera convencional.

- 5 La resina de poliéster que contiene carboxilo se produce a partir de un componente de alcohol y un componente de ácido. La resina de poliéster denominada de este modo en la presente memoria se refiere también a las denominadas resinas alquídicas.

10 Como componente de alcohol anterior, se pueden mencionar específicamente los que tienen dos o más grupos hidroxilo en cada molécula, tales como trioles tales como trimetilolpropano y hexantriol, y dioles tales como propilenglicol, neopentil glicol, butilenglicol, hexilenglicol, octilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado, diol de caprolactona y bishidroxietiltaurina. El componente de alcohol anterior puede comprender dos o más especies.

15 El componente de ácido anterior incluye específicamente los que tienen dos o más grupos carboxilo en cada molécula, por ejemplo ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico y ácido isoftálico, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, ácido azelaico y ácido tetrahidroftálico y ácidos tricarboxílicos tales como ácido trimellítico. Además, se puede hacer mención a ácidos grasos de cadena larga tales como ácido estearico, ácido laurico y similares, ácido oleico, ácido mirístico y los similares insaturados, grasas naturales o aceites tales como aceite de ricino, aceite de palma y aceite de soja y sus modificaciones. El componente de ácido anterior puede comprender dos o más especies.

20 Se pueden usar diácidos y dioles de ácidos grasos tales como diácido graso EMPOL 1010 de Cognis Emery Group o su correspondiente diol.

Además, como el que tiene un grupo(s) hidroxilo y un grupo(s) carboxilo en cada molécula, se pueden mencionar ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido dimetilpropiónico y similares.

- 25 En los casos en los que la resina de poliéster obtenida tenga grupos hidroxilo, se puede modificar todo o parte de ella con un anhídrido de ácido, tal como anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido hexahidroftálico o anhídrido trimellítico, de manera que la resina pueda tener grupos carboxilo.

Se puede obtener la resina acrílica anterior que contiene carboxilo de manera convencional, específicamente por medio de polimerización en solución o en emulsión.

- 30 Por ejemplo, se puede obtener la resina acrílica que contiene carboxilo a partir de un monómero etilénicamente insaturado que contiene carboxilo y otro monómero etilénicamente insaturado.

35 El monómero etilénicamente insaturado que contiene carboxilo incluye específicamente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, sus semi ésteres tales como éster etílico de ácido maleico, éster etílico de ácido fumárico y éster etílico de ácido itacónico, éster mono (met)acrilolioxietílico de ácido succínico, éster mono(met)acrilolioxietílico de ácido ftálico y similares. El monómero etilénicamente insaturado que contiene carboxilo puede comprender dos o más especies.

40 El otro monómero etilénicamente insaturado incluye específicamente monómeros etilénicamente insaturados que contienen hidroxilo tales como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo y productos derivados de los mismos por medio de la reacción con lactonas, monómeros etilénicamente insaturados que contienen amidas tales como acrilamida, metacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-butilacrilamida, N,N-dibutilacrilamida, hidroximetilacrilamida, metoximetilacrilamida y butoximetilacrilamida y (met)acrilamidas similares y, además, monómeros etilénicamente insaturados no funcionales tales como estireno, alfa-metilestireno, ésteres de acrilato (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo) y ésteres de metacrilato (por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo) y similares. El otro monómero etilénicamente insaturado puede comprender dos o más especies.

45 Para obtener la resina deseada por medio de polimerización en emulsión, específicamente se someten un monómero etilénicamente insaturado que contiene carboxilo, otro monómero etilénicamente insaturado y un emulsionante a polimerización en agua. Como ejemplos específicos del monómero etilénicamente insaturado que contiene carboxilo y del otro monómero etilénicamente insaturado, se pueden mencionar los que ya se han mencionado anteriormente. El emulsionante no está particularmente restringido sino que puede ser cualquiera de los conocidos bien por parte de la persona experta en la materia.

55 La resina de poliuretano que contiene carboxilo mencionada anteriormente se puede producir, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto que tiene un grupo isocianato en ambos extremos y un compuesto que tiene dos grupos hidroxilo en al menos un grupo carboxilo.

El compuesto que tiene un grupo isocianato en ambos extremos se puede preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un poliol con terminación de hidroxilo y un compuesto de diisocianato. Como poliol con terminación hidroxilo y como diisocianato, se pueden mencionar aquellos polioles y aquellos compuestos orgánicos de diisocianato que se han mencionado anteriormente en la presente memoria con respecto al compuesto de carbodiimida modificado en cuanto a su naturaleza hidrófila. El compuesto que tiene dos grupos hidroxilo y al menos un grupo carboxilo es, por ejemplo, ácido dimetilolacético, ácido dimetilolpropiónico o ácido dimetilolbutírico.

La composición de revestimiento termoestable de base acuosa de la presente invención puede comprender dos o más especies de la resina que contiene carboxilo.

La relación molar del número total de carbodiimida en la composición de revestimiento termoestable de base acuosa con respecto al número total de grupos de ácido carboxílico en el compuesto de policarbodiimida modificado en cuanto a su naturaleza hidrófila es de 0,05 a 3/1, tal como de 0,05 a 2/1.

La composición de revestimiento termoestable de base acuosa de la presente invención puede además contener un agente de reticulación auxiliar que corresponde al grupo funcional dentro de la composición de resina acuosa que contiene carboxilo. Cuando, por ejemplo, la composición de resina acuosa que contiene carboxilo es una que contiene hidroxilo, el agente de reticulación auxiliar puede ser una amino resina o un poliisocianato (en forma de bloques), por ejemplo. Puede comprender especies individuales o dos o más especies. Como ejemplos específicos de la amino resina, se pueden mencionar formaldehído-melamina alcoxilada o productos de condensación de paraformaldehído, por ejemplo productos de condensación de un formaldehído-melamina alcoxilada tal como metoximetilolmelamina, isobutoximetilolmelamina o n-butoximetilolmelamina, así como también productos comerciales disponibles con el nombre comercial de Cymel 303. Como ejemplos específicos del compuesto de poliisocianato anterior (en forma de bloques), se pueden mencionar poliisocianatos tales como diisocianato de trimetileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de xilileno e isoforonadiisocianato, y sus derivados obtenidos por medio de adición de un agente de formación de bloques que contiene hidrógeno tal como un compuesto de alcohol o un compuesto de oxima y capaz de regenerar un grupo isocianato por medio de disociación del agente de formación de bloques tras calentamiento. El contenido del agente de reticulación auxiliar no está particularmente restringido sino que puede estar seleccionado de manera apropiada por parte de un experto en la materia, de acuerdo con el valor de grupo funcional de la composición de resina acuosa que contiene carboxilo, las especies de agente de reticulación auxiliares y similares.

La composición de revestimiento termoestable de base acuosa de la presente invención también puede contener un colorante. Según se usa en la presente memoria, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. Se puede añadir el colorante al revestimiento en cualquier forma apropiada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un colorante individual o una mezcla de dos o más colorantes en los revestimientos de la presente invención.

Ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, tintes y tintas, tales como los usados en la industria de pinturas y/o los recogidos en el listado de Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como también composiciones de efecto especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que sea insoluble pero humectable en condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no. Los colorantes se pueden incorporar en los revestimientos por medio del uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo acrílico de molienda, cuyo uso resultará familiar al experto en la materia.

Ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero sin limitarse a, pigmento bruto de carbazol dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas colorantes), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbono y sus mezclas. Se pueden usar pigmentos transparentes tales como los disponibles en Clariant. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" se pueden usar de forma intercambiable.

Colorantes de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, los que son de base de disolvente y/o de base acuosa tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Tintas de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, pigmentos dispersados en vehículos de base acuosa o miscibles con agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible comercialmente en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponible comercialmente en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

Como se apunta anteriormente, el colorante puede estar en forma de dispersión que incluye, pero sin limitarse a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersados y/o partículas de colorante que producen un color visible deseado y/o opacidad y/o efecto visual. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Se pueden producir nanopartículas por medio de molienda de pigmentos de reserva orgánicos o inorgánicos con un

medio de molienda con un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Dispersiones de nanopartículas de ejemplo y procedimientos para la preparación de las mismas se identifican en la patente de EE.UU. N° 6.875.800 B2.

Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por medio de cristalización, precipitación, condensación en fase gas y rozamiento químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Según se usa en la presente memoria, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "nanopartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Dispersiones de ejemplo de nanopartículas revestidas con resina y procedimientos para la preparación de las mismas se identifican en la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la Solicitud Provisional de EE.UU. N° 60/482.167, presentada el 24 de junio de 2003, y la Solicitud de Patente de EE.UU. de N° de Serie 11/337.062, presentada el 20 de enero de 2006.

Composiciones de efectos especiales de ejemplo que se pueden usar en las composiciones de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, reflejo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Composiciones adicionales de efectos especiales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del revestimiento cambie cuando se observa el revestimiento desde diferentes ángulos. Composiciones de efecto de color de ejemplo se identifican en la patente de EE.UU. N° 6.894.086. Las composiciones adicionales de efecto de color pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento cristalino líquido transparente, un revestimiento cristalino líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia proceda de un diferencial de índice de refracción dentro del material y no debida al diferencial de índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para impartir el efecto de color y/o visual deseado. El colorante puede comprender de un 1 a un 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como de un 3 a un 40 por ciento en peso o de un 5 a un 35 por ciento en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de la composición.

La composición de revestimiento termoestable de base acuosa de la presente invención puede comprender además otros ingredientes opcionales tales como disolventes orgánicos, un agente antiespumante, un agente de dispersión de pigmento, un plastificante, absorbedores ultravioleta, antioxidantes, tensioactivos y similares. Estos ingredientes opcionales, cuando están presentes, aparecen en cantidades de hasta un 30 por ciento, normalmente de un 0,1 a un 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento.

Ingredientes opcionales particularmente apropiados son disolventes orgánicos y tensioactivos. Ejemplos de disolventes son los disolventes polares miscibles con agua usados en la preparación de la policarbodiimida tal como N-metilpirrolidona. Se puede añadir un disolvente adicional tal como N-metil pirrolidona y varias cetonas y ésteres tales como metil isobutil cetona y butilacetato. Cuando está presente, el disolvente orgánico está presente en cantidades de un 5 a un 25 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento termoestable de base acuosa de la presente invención se puede producir por medio de cualquier procedimiento bien conocido por el experto en la materia que usa los componentes anteriores como materias primas.

El procedimiento de conformación de la película de revestimiento de acuerdo con la presente invención comprende aplicar la composición de revestimiento termoestable de base acuosa anterior a la superficie de un sustrato o artículo que se pretende revestir, coalescer la composición de revestimiento para formar una película sustancialmente continua y posteriormente curar el revestimiento de base acuosa obtenido de este modo. El procedimiento de conformación de la película de revestimiento de acuerdo con la presente invención usa la composición de revestimiento termoestable de base acuosa anterior e, incluso cuando la temperatura de cocción es relativamente baja, el curado es posible. El curado puede ocurrir a temperatura ambiente de 20 °C hasta 175 °C.

Las composiciones de revestimiento usadas de acuerdo con la presente invención se pueden aplicar a sustratos flexibles, incluyendo materiales textiles, de cualquier manera conocida tal como cepillado, pulverización, laminado, revestimiento por rodillos, revestimiento por rendija y/o inmersión. También se pueden aplicar los revestimientos por medio de cualquier forma conocida de tinción, impresión, o coloreado, tal como serigrafía, impresión por chorro de tinta, tinción por chorro, tinción por inyección a chorro, impresión por transferencia y similares. Dichos procedimientos se pueden controlar por ordenador, como comprenderá el experto en la materia, y pueden implicar la aplicación de color a nivel de píxel sobre un sustrato tal como se comenta en las patentes de EE.UU. Nos 6.792.329 y 6.854.146.

Un "píxel" es el área o ubicación más pequeña de un patrón o sustrato a la que se puede asignar o destinar un color dado. Por ejemplo, dichos procedimientos se pueden usar para imprimir un patrón y/o un color sobre un sustrato; un "patrón" de un sustrato puede significar que el sustrato se ha coloreado, tal como en una base de píxel a píxel, por

5 medio de la aplicación de un colorante al sustrato, normalmente de forma predeterminada. En los diferentes procedimientos de secado, impresión o cualquier otro que imparta color a un sustrato, se pueden usar ordenadores y un soporte lógico digital de diseño para desarrollar un diseño digital que se alimente a un aparato de tinción, impresión o coloreado controlado digitalmente; dichos aparatos se encuentran disponibles comercialmente y se pueden usar de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

10 El curado de estos revestimientos puede comprender un lavado a temperatura ambiente o temperaturas elevadas seguido de una cocción térmica con el fin de obtener las propiedades óptimas. Normalmente, los revestimientos de la presente invención se depositan sobre un sustrato flexible hasta un espesor de 0,1 a 3 milésimas de pulgada (2,54-16,2 micrómetros). En una realización, se deposita el revestimiento hasta un espesor de 0,5 a 1,0 milésimas de pulgada (12,7-25,4 micrómetros).

15 Según se usa en la presente memoria, la expresión "sustrato flexible" se refiere a un sustrato que puede experimentar tensiones mecánicas, tal como plegado o estirado y similares, sin cambio irreversible significativo. En determinadas realizaciones, los sustratos flexibles son sustratos comprimibles. "Sustrato comprimible" y términos similares se refiere a un sustrato capaz de experimentar una deformación compresiva y volver a sustancialmente la misma forma una vez que ha cesado la deformación compresiva. La expresión "deformación compresiva" y expresiones similares se refiere a una tensión mecánica que reduce el volumen, al menos temporalmente, de un sustrato en al menos una dirección. Ejemplos de sustratos flexibles incluyen sustratos no rígidos, tal como fibra de vidrio tejida y no tejida, vidrio tejido y no tejido, poliéster tejido y no tejido, uretano termoplástico (TPU), cuero sintético, cuero natural, cuero con acabado natural, cuero con acabado sintético, espuma, vesículas poliméricas rellenas con aire, líquido y/o plasma, elastómeros de uretano, materiales textiles sintéticos y materiales textiles naturales. La "espuma" puede ser un material polimérico o natural que comprende espuma de célula abierta y/o espuma de célula cerrada. "Espuma de célula abierta" significa que la espuma comprende una pluralidad de cámaras de aire interconectadas; "espuma de célula cerrada" significa que la espuma comprende poros cerrados discretos. Espumas de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, espumas de poliestireno, poli(acetato de vinilo) y/o copolímeros, poli(cloruro de vinilo) y/o copolímeros, espumas de poli(met)acrilimida, espumas de poli(cloruro de vinilo), espumas de poliuretano y espumas poliolefínicas y mezclas de poliolefina. Las espumas poliolefínicas incluyen, pero sin limitarse a, espumas de polipropileno, espumas de polietileno y espumas de acetato de etileno vinilo ("EVA"). La espuma de EVA puede incluir láminas planas o planchas de espumas de EVA moldeadas, tal como medias suelas para zapatos. Diferentes tipos de espuma de EVA pueden tener diferentes tipos de porosidad superficial. EVA moldeado puede comprender una superficie densa o "piel", mientras que las láminas planas o planchas pueden exhibir una superficie porosa. Los "materiales textiles" pueden incluir materiales textiles naturales y/o sintéticos tales como tejidos, tejidos revestidos de vinilo y uretano, mallas, redes, cordones, hilos y similares, y pueden comprender, por ejemplo, lona, algodón, poliéster, KELVAR, fibras poliméricas, poliamidas tales como nailon y similares, poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno) y similares, poliolefinas tales como polietileno y polipropileno y similares, rayón, polímeros de polivinilo tales como poliacrilonitrilo y similares, otros materiales fibrosos, materiales celulósicos y similares.

40 Los revestimientos flexibles de la presente invención tienen una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, el sustrato flexible se puede incorporar a un equipo deportivo y/o formar parte del mismo, tal como calzado atlético, bolas, bolsas, ropa y similares; ropa; componentes interiores para automóviles; componentes para motocicletas; mobiliario doméstico tal como piezas decorativas y tapicerías para muebles; revestimientos para paredes tales como papel para paredes, montajes para paredes y similares; pavimentos para suelos tales como alfombrillas, alfombras de pasillo, alfombrillas para estancias, esterillas, pavimentos de vinilo y otros, alfombras, baldosas de tapete y similares.

50 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención con más detalle. No obstante, no son en modo alguno limitantes del alcance de la invención. A menos que se especifique lo contrario, las cantidades cargadas o usadas ("parte(s)") se basan en el peso.

**Ejemplos**

55 Aunque se han descrito realizaciones particulares de la presente invención con fines ilustrativos, resultará evidente para el experto en la materia que se pueden llevar a cabo numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

60 Se preparó la resina "A" de policarbodiimida de base acuosa como se muestra a continuación:

Tabla 1

Ingredientes		Partes en Peso
	<u>Carga N° 1</u>	
Desmodur W <sup>1</sup>		16,68
Óxido de fosfoleno		0,25
	<u>Carga N° 2</u>	
Dilaurato de dibutilestaño		0,0015
	<u>Carga N° 3</u>	
N-metilpirrolidona		10,13
Etilen glicol		0,62
	<u>Carga N° 4</u>	
Jeffamine M1000 (XTJ-506) <sup>2</sup>		18,22
	<u>Carga N° 5</u>	
Agua desionizada		51,84
Abex 2005 <sup>3</sup>		2,25
<sup>1</sup> Desmodur W es metilen-bis-(4-ciclohexildiisocianato) de Bayer Materials Science, LLC <sup>2</sup> Jeffamine M1000 es una poliéteramina de Huntsman (relación molar de EO/PO = 6,3, MW = 1000) <sup>3</sup> Abex 2005 es un tensioactivo aniónico patentado de Rhodia		

5 Se añadió la Carga N° 1 a un matraz de 2 litros con 4 bocas equipado con una pala de agitación de acero inoxidable accionada por un motor, un condensador refrigerado por agua, una entrada de nitrógeno y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control de retroalimentación de temperatura. Se calentaron los contenidos del matraz hasta 140 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el peso equivalente de isocianato medido fue > 350 eq/g por medio de valoración. Posteriormente, se rebajó la temperatura hasta 95 °C y se añadió la Carga N° 2. Se añadió la Carga N° 3 durante 10 minutos y se mantuvo la mezcla de reacción a 90-100 °C hasta que el peso equivalente de NCO se detuvo en aproximadamente 1300 eq/g. Se añadió la Carga N° 4 y se mantuvo la mezcla a 90-100 °C hasta que la espectroscopia IR mostró la ausencia de la banda de NCO característica. Se enfrió el lote hasta 60-65 °C, y se añadió la Carga N° 5, una vez precalentada hasta 60-65 °C, al matraz de reacción durante 20 minutos al tiempo que se mantenía la temperatura por debajo de 65 °C.

10 Se colocó una muestra de la dispersión de policarbodiimida en una habitación calefactada a 120 °F (49 °C) durante 4 semanas. La resina permaneció dispersada, y la viscosidad y el peso equivalente de carbodiimida permanecieron sin modificación.

### 15 Ejemplo 2

Se preparó la resina "B" de policarbodiimida de base acuosa como se muestra a continuación:

Tabla 2

Ingredientes		Partes en Peso
	<u>Carga N° 1</u>	
Desmodur W <sup>1</sup>		16,03
Óxido de fosfoleno		0,24
	<u>Carga N° 2</u>	
Dilaurato de dibutilestaño		0,001
	<u>Carga N° 3</u>	
Etilen glicol		0,64
	<u>Carga N° 4</u>	
Jeffamine M1000 (XTJ-506) <sup>2</sup>		23,57
	<u>Carga N° 5</u>	
Agua desionizada		59,52
<sup>1</sup> Desmodur W es metilen-bis-(4-ciclohexildiisocianato) de Bayer Materials Science, LLC <sup>2</sup> Jeffamine M1000 es una poliéteramina de Huntsman (relación molar de EO/PO = 6,3, MW = 1000) <sup>3</sup> Abex 2005 es un tensioactivo aniónico patentado de Rhodia		

Se añadió la Carga N° 1 a un matraz de 2 litros con 4 bocas equipado con una pala de agitación de acero inoxidable accionada por un motor, un condensador refrigerado por agua, una entrada de nitrógeno y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control de retroalimentación de temperatura. Se calentaron los contenidos del matraz hasta 140 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el peso equivalente de isocianato medido fue > 350 eq/g por medio de valoración. Posteriormente, se rebajó la temperatura hasta 95 °C y se añadió la Carga N° 2. Se añadió la Carga N° 3 durante 10 minutos y se mantuvo la mezcla de reacción a 90-100 °C hasta que el peso equivalente de NCO se detuvo en aproximadamente 730 eq/g. Se añadió la Carga N° 4 y se mantuvo la mezcla a 90-100 °C hasta que la espectroscopia IR mostró la ausencia de la banda de NCO característica. Se enfrió el lote hasta 60-65 °C, y se añadió la Carga N° 5, una vez precalentada hasta 60-65 °C, al matraz de reacción durante 20 minutos al tiempo que se mantenía la temperatura por debajo de 65 °C.

Se colocó una muestra de la dispersión de policarbodiimida en una habitación calefactada a 120 °F (49 °C) durante 4 semanas y la resina permaneció dispersada.

Ejemplo 3

Se preparó la resina "C" de policarbodiimida de base acuosa como se muestra a continuación:

Tabla 3

Ingredientes		Partes en Peso
	<u>Carga N° 1</u>	
Desmodur W <sup>1</sup>		19,93
Dilaurato de dibutilestano		0,0022
N-metilpirrolidona		4,78
	<u>Carga N° 2</u>	
Etilen glicol		2,35
	<u>Carga N° 3</u>	
Óxido de fosfoleno		0,30
	<u>Carga N° 4</u>	
Jeffamine M1000 (XTJ-506) <sup>2</sup>		16,32
N-metilpirrolidona		4,98
	<u>Carga N° 5</u>	
Agua desionizada		48,82
Abex 2005 <sup>3</sup>		2,51
<sup>1</sup> Desmodur W es metilen-bis-(4-ciclohexildiisocianato) de Bayer Materials Science, LLC <sup>2</sup> Jeffamine M1000 es una poliéteramina de Huntsman (relación molar de EO/PO = 6,3, MW = 1000) <sup>3</sup> Abex 2005 es un tensioactivo aniónico patentado de Rhodia		

Se añadió la Carga N° 1 a un matraz de 1 litro con 4 bocas equipado con una pala de agitación de acero inoxidable accionada por un motor, un condensador refrigerado por agua, una entrada de nitrógeno y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control de retroalimentación de temperatura. Se calentaron los contenidos del matraz hasta 80 °C y se añadió la Carga N° 2 a una velocidad tal que se mantuvo la temperatura de la mezcla de reacción en < 120 °C. Una vez que la alimentación fue completa, se mantuvo la mezcla de reacción en 80 °C hasta que el peso equivalente de NCO alcanzó aproximadamente 358 eq/g. Se añadió la Carga N° 3 y se elevó la temperatura hasta 135 °C. Se mantuvo el lote a esta temperatura hasta que el peso equivalente de NCO medido fue de aproximadamente 1600 g/eq por medio de valoración. Se rebajó la temperatura hasta 90-100 °C y posteriormente se añadió la Carga N° 4. Se mantuvo el lote a 90-100 °C hasta que la espectroscopia de IR mostró la ausencia de la banda de NCO característica. Se enfrió el lote hasta 60-65 °C y se añadió la Carga N° 5, una vez precalentada a 60-65 °C, al matraz de reacción durante 20 minutos al tiempo que se mantenía la temperatura por debajo de 65 °C.

Se colocó una muestra de la dispersión de policarbodiimida en una habitación calefactada a 120 °F (49 °C) durante 4 semanas y la resina permaneció dispersada.

Ejemplo Comparativo 4

Se preparó la resina "D" de policarbodiimida de base acuosa como se muestra a continuación:

Tabla 4

Ingredientes		Partes en Peso
	<u>Carga N° 1</u>	
Desmodur W <sup>1</sup>		25,29
Óxido de fosfoleno		0,39
	<u>Carga N° 2</u>	
Dilaurato de dibutilestaño		0,002
	<u>Carga N° 3</u>	
N-metilpirrolidona		10,60
Etilen glicol		0,96
	<u>Carga N° 4</u>	
MPEG 350 <sup>2</sup>		10,36
	<u>Carga N° 5</u>	
Agua desionizada		50,12
Abex 2005 <sup>3</sup>		2,27
<sup>1</sup> Desmodur W es metilen-bis-(4-ciclohexildiisocianato) de Bayer Materials Science, LLC <sup>2</sup> MPEG es un metoxipolietilen glicol, MW= 350, de Dow Chemical <sup>3</sup> Abex 2005 es un tensioactivo aniónico patentado de Rhodia		

Se añadió la Carga N° 1 a un matraz de 2 litros con 4 bocas equipado con una pala de agitación de acero inoxidable accionada por un motor, un condensador refrigerado por agua, una entrada de nitrógeno y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control de retroalimentación de temperatura. Se calentaron los contenidos del matraz hasta 140 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el equivalente de isocianato medido fue > 350 eq/g por medio de valoración. Posteriormente, se rebajó la temperatura hasta 95 °C y se añadió la Carga N° 2. Se añadió la Carga N° 3 durante 10 minutos y se mantuvo la mezcla de reacción a 90-100 °C hasta que el peso equivalente de NCO se detuvo en aproximadamente 1000 eq/g. Se añadió la Carga N° 4 y se mantuvo la mezcla a 90-100 °C hasta que la espectroscopia IR mostró la ausencia de la banda de NCO característica. Se enfrió el lote hasta 60-65 °C, y se añadió la Carga N° 5, una vez precalentada hasta 60-65 °C, al matraz de reacción durante 20 minutos al tiempo que se mantenía la temperatura por debajo de 65 °C. Durante la etapa de dispersión, la mezcla se volvió extremadamente viscosa y fue difícil de agitar. Hacia el final de procedimiento, la viscosidad disminuyó y la mezcla se volvió uniforme.

Se colocó una muestra de la dispersión de policarbodiimida en una habitación calefactada a 120 °F (49 °C) durante 1 semana. La resina se solidificó, y no se volvió fluida tras enfriar hasta temperatura ambiente.

#### Ejemplo Comparativo 5

Se preparó la resina "E" de policarbodiimida de base acuosa como se muestra a continuación:

Tabla 5

Ingredientes		Partes en Peso
	<u>Carga N° 1</u>	
Desmodur W <sup>1</sup>		26,93
Óxido de fosfoleno		0,41
	<u>Carga N° 2</u>	
Dilaurato de dibutilestaño		0,002
	<u>Carga N° 3</u>	
Etilen glicol		1,07
	<u>Carga N° 4</u>	
MPEG 350 <sup>2</sup>		10,00
	<u>Carga N° 5</u>	
Agua desionizada		61,59
<sup>1</sup> Desmodur W es metilen-bis-(4-ciclohexildiisocianato) de Bayer Materials Science, LLC <sup>2</sup> MPEG es un metoxipolietilen glicol, MW= 350, de Dow Chemical <sup>3</sup> Abex 2005 es un tensioactivo aniónico patentado de Rhodia		

## ES 2 430 386 T3

Se añadió la Carga N° 1 a un matraz de 2 litros con 4 bocas equipado con una pala de agitación de acero inoxidable accionada por un motor, un condensador refrigerado por agua, una entrada de nitrógeno y una manta calefactora con un termómetro conectado a través de un dispositivo de control de retroalimentación de temperatura. Se calentaron los contenidos del matraz hasta 140 °C y se mantuvo a esa temperatura hasta que el equivalente de isocianato medido fue > 350 eq/g por medio de valoración. Posteriormente, se rebajó la temperatura hasta 115 °C y se añadió la Carga N° 2. Se añadió la Carga N° 3 durante 10 minutos y se mantuvo la mezcla de reacción a 115-120 °C hasta que el peso equivalente de NCO se detuvo en aproximadamente 730 eq/g. Se añadió la Carga N° 4 y se mantuvo la mezcla a 100-110 °C hasta que la espectroscopia IR mostró la ausencia de la banda de NCO característica. Se enfrió el lote hasta 60-65 °C, y se añadió la Carga N° 5, una vez precalentada hasta 60-65 °C, al matraz de reacción durante 20 minutos al tiempo que se mantenía la temperatura por debajo de 65 °C. Durante la etapa de dispersión, la mezcla se volvió extremadamente viscosa y posteriormente se solidificó completamente.

Introducir B a partir del disco magnético flexible.

### Ejemplos 7-12

Se prepararon las resinas G-1 de policarbodiimida de base acuosa usando el procedimiento descrito para la resina A del Ejemplo 1. La Tabla 6 recoge las composiciones de las resinas (en partes en peso) y la calidad de las dispersiones resultantes.

Tabla 6

Ejemplo	7	8	9	10*	11	12
Resina	G	H	I	J	K	L
Desmodur W <sup>1</sup>	22,23	10,41	9,56	32,37	20,52	16,68
Óxido de fosfoleno	0,44	0,16	0,14	0,49	0,31	0,25
Dilaurato de dibutilestano	0,002	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001
N-metilpirrolidona	10,01	0	10,13	15,03	9,97	0
Etilen glicol	0,84	0,42	0,37	1,27	0,79	0,55
Jeffamine M600 <sup>2</sup>	16,19	-	-	-	-	-
Jeffamine M2070 <sup>3</sup>	-	24,76	-	-	-	-
Jeffamine 2005 <sup>4</sup>	-	-	25,27	-	-	-
Metoxietilamina	-	-	-	2,64	-	-
CD551-PA <sup>5</sup>	-	-	-	-	14,82	-
CD553-PA <sup>6</sup>	-	-	-	-	-	11,85
Agua desionizada	47,80	64,25	52,36	46,01	51,31	70,67
Abex 2005 <sup>7</sup>	2,48	0	2,28	2,20	2,27	0
Dispersión estable	N	Y	N	N	N	Y

<sup>1</sup> Desmodur W es metilen-bis-(4-ciclohexildiisocianato) de Bayer Materials Science, LLC

<sup>2</sup> Jeffamine M600 es una poliéteramina de Huntsman (relación molar de EO/PO = 0,11, MW = 600)

<sup>3</sup> Jeffamine M2070 es una poliéteramina de Huntsman (relación molar de EO/PO = 3,1, MW = 2000)

<sup>4</sup> Jeffamine 2005 es una poliéteramina de Huntsman (relación molar de EO/PO = 0,2, MW = 2000)

<sup>5</sup> CD551-PA es el producto de reacción de n-propilamina con un monoacrilato de metoxipolietilen glicol (MW= 350) de Sartomer

<sup>6</sup> CD553-PA es el producto de reacción de n-propilamina con monoacrilato de metoxipolietilen glicol (MW = 550) de Sartomer

<sup>7</sup> Abex 2005 es un tensioactivo aniónico patentado de Rhodia

<sup>8</sup> N significa que no dispersa

<sup>9</sup> Y significa dispersión estable formada

\* no es un ejemplo de acuerdo con la invención

### Ejemplos 13 y Comparativo 14

Se preparó la composición termoestable de base acuosa que comprendía un grupo de ácido carboxílico que contenía poliuretano y la policarbodiimida del Ejemplo 1. Se preparó con fines comparativos una composición similar usando la policarbodiimida del Ejemplo comparativo 6. Las diferencias entre las policarbodiimidias fueron que se usó etilen glicol para ampliar la cadena de policarbodiimida del Ejemplo 13 y no se usó extensión de cadena en el Ejemplo comparativo 14. Se prepararon las composiciones a partir de los siguientes ingredientes.

ES 2 430 386 T3

Ingrediente	Cantidad en Gramos	
	Ej. 13	Ej. Comparativo 14
Dispersión de poliuretano <sup>1</sup>	160	160
T-14 Fire Orange <sup>2</sup>	10	10
TEGO WET 280 <sup>3</sup>	3	3
BYK 425 <sup>4</sup>	0,3	0,3
BYK 011 <sup>5</sup>	1	1
Policarbodiimida del Ejemplo 1	47	
Policarbodiimida del Ejemplo Comparativo 5		47

<sup>1</sup> Se preparó una dispersión de poliuretano haciendo reaccionar en un disolvente de metililcetona (MEK) diisocianato de isoforona con un diol de poliéter (POLYMEG 2000) y ácido dimetilol propiónico (relación de equivalentes de 2,85:0,95:1,27) para dar un prepolímero de NCO que tenía un equivalente de NCO de 2663 y un valor de ácido de 21,1. Se amplió la cadena del prepolímero de NCO en agua con dihidrazida adípica y se neutralizó parcialmente con dimetil-etanol amina y vacío y se separó el MEK para dar una dispersión de un 34,66 % en peso de sólidos de resina.

<sup>2</sup> Pigmento Naranja de Dayglo Color Corp.

<sup>3</sup> Aditivo de flujo de silicio de Goldschmidt Chemical.

<sup>4</sup> Agente de reología de BYK Chemie.

<sup>5</sup> Agente de desgasificación de BYK Chemie.

Se aplicaron por pulverización las composiciones termoestables a sustratos como se menciona a continuación, se curaron a 170 °C durante 20 minutos para dar lugar a revestimientos curados que tenían una estructura de película de aproximadamente 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros). Se sometieron a ensayo los sustratos revestidos en cuanto a flexibilidad y resistencia a la compresión. Los resultados del ensayo se presentan a continuación.

5

Ejemplo	Compresión <sup>1</sup>	Flexibilidad <sup>2</sup>
13	Pasa	Mayor de 40.000
Comparativo 14	Pasa	20.000

<sup>1</sup> El ensayo de compresión es un ensayo ideado por NIKE Corp., (KIM Compression) que mide la compresión repetida para simular el movimiento hacia arriba y hacia abajo, durante la carrera, comprimiendo la columna de shock de un calzado atlético. Se coloca un sustrato de poliuretano de aproximadamente 2,5 centímetros cuadrados y 2,5 centímetros de espesor, revestido como se ha descrito anteriormente, en un soporte y una placa que se encuentra justo encima del soporte impacta sobre la muestra hasta el punto de que los materiales se comprimen hasta un 50 % de su altura original. Por tanto, las dimensiones comprimidas sería de aproximadamente 2,5x2,5x1,75 centímetros. Se repite el impacto/compresión 5-10 veces por segundo y continúa hasta que se produce el fallo del revestimiento o el contador alcanza 100.000 ciclos. Una ciclo es una compresión/una relajación, dos ciclos son dos compresiones/dos relajaciones.

<sup>2</sup> El ensayo de flexibilidad también es un ensayo ideado por NIKE Corp. usando un Flexómetro Bally. En el ensayo se coloca una sustrato de poliuretano flexible de aproximadamente 2,5 centímetros cuadrados y 2,5 centímetros de espesor, revestido como se ha comentado anteriormente, en una mesa de trabajo y se pliega 90 grados (el lado del revestimiento hacia afuera) para simular la experiencia de plegado de la parte delantera de una calzado atlético durante la carrera. Se proporcionan 20.000 plegados a la muestra y se inspeccionan las fisuras en el revestimiento. Si no se aprecian fisuras se somete la muestra a otros 20.000 plegados y se examina de nuevo la fisura del revestimiento. El ensayo se continúa hasta que el revestimiento se fisura.

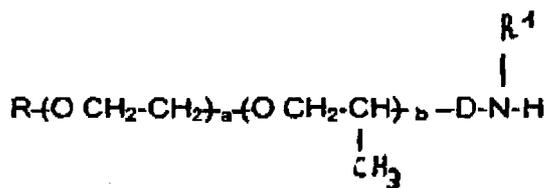
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una policarbodiimida que comprende:

- 5 (a) calentar un poliisocianato en presencia de un catalizador para formar una policarbodiimida que tiene una funcionalidad de NCO terminal, en el que se añade un material que contiene hidrógeno activo antes, durante o después de la formación de la policarbodiimida;
- (b) hacer reaccionar la policarbodiimida de (a) con una poliéter amina que tiene un peso molecular mayor de 500, preferentemente de al menos 1000 y que tiene una relación molar de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno mayor de 1:1, preferentemente de al menos 3 a 1.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la poliéter amina está seleccionada entre

- 10 a) una poliéter amina que comprende una amina primaria; y  
 b) una poliéter amina que tienen la siguiente estructura:



15 en la que R es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; a es de 5 a 50 y b es de 0 a 35; R<sup>1</sup> es hidrógeno o un radical de hidrocarburo, que contiene preferentemente menos de 6 átomos de carbono y D es un grupo de engarce divalente o un enlace químico.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato contiene de 2 a 4 grupos isocianato.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato comprende un poliisocianato (ciclo)alifático, en el que el poliisocianato está seleccionado preferentemente entre diisocianato de isoforona y/o dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato.

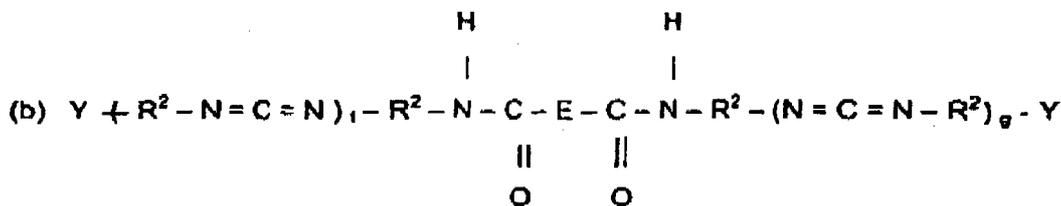
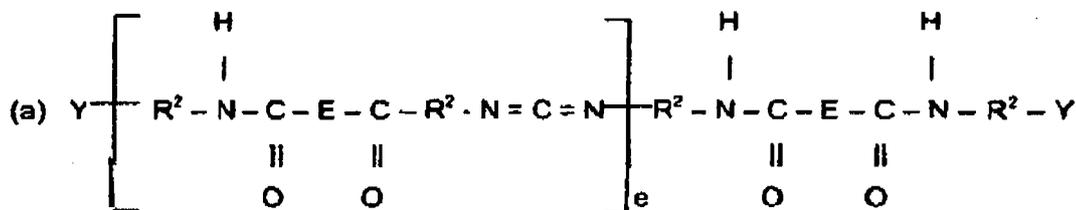
20 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material que contiene hidrógeno activo está seleccionado entre:

- a) un material que contiene hidrógeno que contiene de 2 a 4 hidrógenos activos;
- b) un poliol monomérico que tiene un valor de hidroxilo de 200 a 2000; y
- 25 c) un poliol polimérico seleccionado entre poliéster polioles, poliéter polioles, policarbonatos polioles y polímeros (met)acrílicos que contiene hidroxilo.

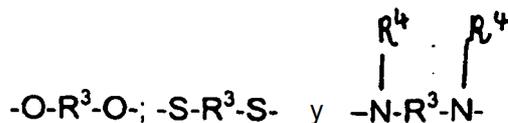
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la policarbodiimida tiene de 2 a 10 grupos de carbodiimida de repetición.

7. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el material que contiene hidrógeno activo se añade antes o durante la formación de la policarbodiimida.

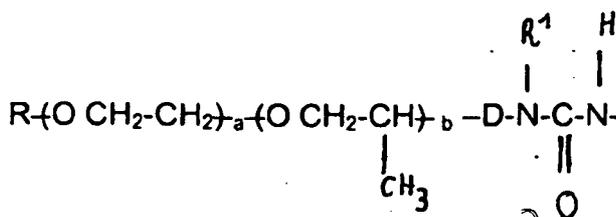
30 8. Una policarbodiimida que tiene una fórmula estructural seleccionada entre (a) o (b) incluyendo sus mezclas.



en la que e es un número entero de 2 a 20; f y g son cada uno al menos 1, y f+g es un número entero hasta 20; E es un radical seleccionado entre



5 en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son radicales de hidrocarburo; R<sup>4</sup> es hidrógeno o un radical de hidrocarburo; Y es un radical de estructura:

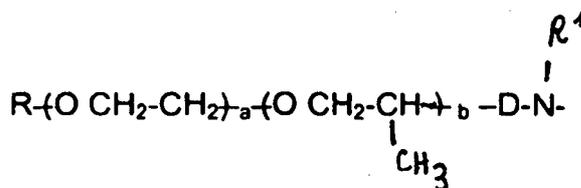


10 en la que R es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; a es de 5 a 50 y b es de 0 a 35, y cuando b está presente la relación molar de a con respecto a b es de al menos 1:1; R<sup>1</sup> es hidrógeno o un radical de hidrocarburo y D es un grupo de engarce divalente o un enlace químico, preferentemente R<sup>2</sup> es un radical (ciclo)alifático y si R<sup>2</sup> es un radical (ciclo)alifático E es un radical -O-R<sup>3</sup>-O- y R<sup>3</sup> es un radical alifático que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

9. Una composición termoestable de base acuosa que comprende una policarbodiimida modificada en cuanto a naturaleza hidrófila y una resina que contiene un grupo carboxilo, en la que la policarbodiimida tiene una estructura tal que una unidad de policarbodiimida o de carbodiimida está unida a una unidad procedente de un poliol, de una poliamina o de un politol por medio de un enlace uretano, urea o tiouretano y aparece una unidad hidrófila en una o más posiciones terminales de la policarbodiimida, en la que la unidad hidrófila procede de una poliéter amina que tiene un peso molecular de al menos 500; que tiene una relación molar de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno mayor de 1:1 y está unida a la policarbodiimida por medio de un engarce de urea.

10. La composición termoestable de base acuosa de la reivindicación 9 en la que

i) la unidad hidrófila comprende la estructura



20 en la que R es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; a es de 5 a 50 y b es de 0 a 35; R<sup>1</sup> es hidrógeno o un radical de hidrocarburo y D es un grupo de engarce divalente o un enlace químico unido al engarce de urea; o  
 25 ii) la resina que contiene el grupo carboxilo está seleccionada entre un polímero acrílico que contiene un grupo carboxilo, un poliéster que contiene un grupo carboxilo o un poliuretano que contiene un grupo carboxilo; o  
 iii) la relación de grupos carboxilo con respecto a grupos carbodiimida es de 0,5 a 5,0:1.

11. La composición termoestable de base acuosa de la reivindicación 9 que contiene

- un tensioactivo, preferentemente un tensioactivo aniónico, en donde el tensioactivo está preferentemente presente en cantidades de un 0,5 a un 5,0 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de revestimiento, o
- un disolvente orgánico.

12. Un procedimiento de formación de un revestimiento sobre un sustrato flexible que comprende:

- (a) aplicar una composición de revestimiento de base acuosa al sustrato,
- (b) coalescer la composición de revestimiento para formar una película sustancialmente continua, y
- (c) calentar la película para formar un revestimiento curado;

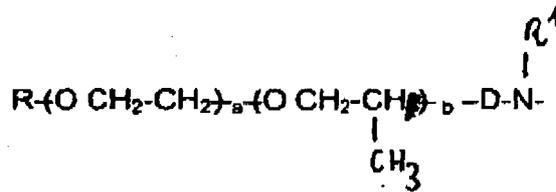
en el que la composición de base acuosa comprende una resina que contiene un grupo carboxilo y una

5 polycarbodiimida modificada en cuanto a naturaleza hidrófila y en el que la polycarbodiimida tiene una estructura tal que una unidad de polycarbodiimida o una unidad de carbodiimida está unida a una unidad seleccionada entre uretano, tiouretano o urea y una unidad hidrófila procedente de una poliéter amina que tiene un peso molecular mayor de 500 y que tiene una relación molar de óxido de etileno con respecto a óxido de propileno mayor de 1:1; la unidad hidrófila aparece en una o más posiciones terminales de la polycarbodiimida por medio de un engarce de urea.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la resina que contiene el grupo carboxilo está seleccionada entre un polímero acrílico que contiene un grupo carboxilo, un poliéster que contiene un grupo carboxilo o un poliuretano que contiene un grupo carboxilo.

10 14. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la relación molar de los grupos carboxilo con respecto a grupos carbodiimida es de 0,5 a 5,0:1.

15. El procedimiento de la reivindicación 12 en el que la unidad hidrófila comprende la estructura:



15 en la que R es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>; a es de 5 a 50 y b es de 0 a 35; R<sup>1</sup> es hidrógeno o un radical de hidrocarburo y D es un grupo de engarce divalente o un enlace químico unido al engarce de urea.