

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 499**

51 Int. Cl.:

C08G 18/36 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C09D 133/04 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C08F 220/58 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C09D 175/14 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2008 E 08861043 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2231731**

54 Título: **Composiciones de revestimiento reticulables que contienen poliuretano**

30 Prioridad:

18.12.2007 US 8039

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

02.01.2014

73 Titular/es:

**VALSPAR SOURCING, INC. (100.0%)
901 3RD AVENUE SOUTH, P.O. BOX 1461
MINNEAPOLIS, MN 55440-1461, US**

72 Inventor/es:

**KILLILEA, HOWARD, T. y
SPRINGATE, ROBERT, W.**

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

ES 2 436 499 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento reticulables que contienen poliuretano

5 Las composiciones de revestimiento que incluyen polímeros de poliuretano (PU) por lo general presentan una resistencia excelente a la abrasión, a los productos químicos, y a los disolventes. Los revestimientos de PU se pueden utilizar en diversas aplicaciones tales como, por ejemplo, revestimientos para madera, cemento, metal, plásticos semi-rígidos y flexibles, caucho, y cuero, así como en aprestos de fibra de vidrio, tintas para impresión, y adhesivos.

10 Las composiciones de revestimiento de PU que presentan propiedades mecánicas adecuadas para dichas aplicaciones se pueden preparar utilizando polímeros de PU modificados con aceite. Los polímeros de PU modificados con aceite convencionales normalmente se preparan en disolventes orgánicos y se aplican en revestimientos claros o pigmentados. Después de la aplicación de una composición de revestimiento de PU a un sustrato, el disolvente orgánico se evapora para formar una película que a continuación, por lo general, se cura mediante la oxidación al aire de los grupos etilénicos incluidos en los polímeros de PU de la película.

15 Los gobiernos han establecido cada vez más regulaciones que restringen la liberación de compuestos orgánicos volátiles (COV) a la atmósfera, que tienen un impacto en la utilización de composiciones de revestimiento de PU que contienen polímeros de PU modificados con aceite. Para reducir la cantidad de COV liberados, los fabricantes han ido reduciendo la cantidad de disolvente orgánico en las composiciones de revestimiento de PU mediante la utilización de polímeros de PU dispersables en agua. Los polímeros de PU dispersables en agua convencionales se pueden producir, por ejemplo, haciendo reaccionar polioles y compuestos de ácidos dihidroxicarboxílicos con un exceso de diisocianato para dar un prepolímero carboxi funcional que tiene grupos terminales isocianato (NCO). Los grupos ácidos se pueden neutralizar para dar un prepolímero neutralizado dispersable agua, que se puede modificar adicionalmente para obtener diversas propiedades.

20 Las películas de PU formadas utilizando polímeros de PU dispersables en agua convencionales por lo general abarcan desde películas que son duras y relativamente inflexibles a películas que son blandas y muy flexibles. Con frecuencia es difícil preparar una película de PU que presente una mezcla adecuada en las características de rendimiento (por ejemplo, tanto una buena dureza como una buena flexibilidad) a partir de polímeros de PU dispersables en agua convencionales. Para conseguir tanto una buena dureza como una buena flexibilidad utilizando polímeros de PU dispersables en agua convencionales, por lo general los fabricantes formulan los polímeros de PU utilizando mayores cantidades de isocianato, que puede producir un incremento en los costes de materiales que resultan prohibitivos para diversas aplicaciones.

25 El documento WO 02/28977 A2 se refiere a dispersiones acuosas de un compuesto alquídico y un polímero de vinilo y su utilización para revestimientos. Como se divulga en la Tabla 3, se mezclan una resina uralquídica dispersa en agua y un polímero de vinilo. La dispersión acuosa uralquídica se prepara con la reacción entre un poliol a base de aceite de soja (que aporta una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire), ácido dimetilolpropiónico (que aporta una pluralidad de grupos que forman sales), ciclohexano-dimetanol, diisocianato de tolueno y agua. De acuerdo con la reivindicación 4 y los ejemplos 2, 5 y 8 del documento WO 02/28977 A2, el polímero de vinilo utilizado comprende acetoacetoxi etil metacrilato (que porta grupos carbonilo). Además, en la página 5, líneas 22-25 y en la página 7, líneas 10-13 se especifica que se pueden utilizar extensores de la cadena tales como hidracinas sustituidas.

30 El documento WO 2005/016999 A1 se refiere a composiciones que comprenden mezclas de dispersiones de poliuretano y polietileno con una base acuosa adecuadas para revestimientos. Como se divulga en el ejemplo 4, se prepara una resina alquídica dispersa en agua con la reacción entre un ácido isoftálico sulfonado (que aporta una pluralidad de grupos que forman sales), un ácido graso de soja (que aporta una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire) e IPDI. Este polímero de poliuretano sulfonado se mezcla con un segundo polímero formado de monómeros de vinilo (véase reivindicación 1), dicho polímero de vinilo puede comprender diacetonaacrilamida (que porta grupos carbonilo) como monómeros (véase reivindicación 8). Además, en la composición se utilizan compuestos a base de amina (tal como etilendiamina, véase el ejemplo 4 de D2) o grupos funcionales hidracina (véase reivindicación 26).

35 Como tal, aún existe la necesidad de nuevos sistemas de revestimiento de PU de base acuosa con un bajo contenido en COV o sustancialmente sin COV. También existe la necesidad de que dichas composiciones de revestimiento acuosas se curen por reticulación tras la evaporación del agua.

40 La presente invención proporciona una composición de revestimiento reticulable acuosa que incluye un polímero de poliuretano (PU) dispersable en agua. En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento también incluye un polímero de vinilo que porta grupos carbonilo (es decir, un polímero de vinilo carbonilo funcional). En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento también incluye un polímero de látex. La composición también puede incluir grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo. Aunque dichos grupos funcionales se pueden incorporar al polímero de vinilo (o polímero de látex), preferentemente están en un agente de reticulación

distinto del polímero de vinilo (o polímero de látex) y el polímero de poliuretano.

5 En una realización, la presente invención proporciona una composición de revestimiento reticulable acuosa que incluye: agua; un polímero de poliuretano dispersable en agua, un polímero de vinilo carbonilo funcional; y grupos
 10 funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo. El polímero de poliuretano dispersable en agua incluye: una pluralidad de enlaces uretano; una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que: Z es una estructura de anillo alifático; cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a una parte del polímero de poliuretano; una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire.

15 En ciertas realizaciones, el polímero de vinilo carbonilo funcional es un polímero vinílico de látex multifásico que porta grupos carbonilo. En otra realización, el polímero vinílico de látex multifásico incluye al menos una fase blanda que tiene una T_g de -65 °C a 50 °C y al menos una fase dura que tiene una T_g de 30 °C a 230 °C.

20 En ciertas realizaciones, el polímero vinílico de látex multifásico incluye al menos una fase que tiene una elevada concentración de monómero carbonilo funcional, preferentemente, la alimentación de monómero concentrado contiene del 90% al 100% del monómero carbonilo funcional utilizado para preparar el polímero de vinilo completo. Por ejemplo, en un polímero bifásico el primer 50% del polímero está preparado con bajos niveles de C=O y el segundo 50% contiene niveles elevados de C=O.

25 En ciertas realizaciones, los grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo se incorporan al polímero de vinilo. En ciertas realizaciones, el contenido de amina y/o hidracina del polímero de vinilo es de 10 a 300 miliequivalentes por 100 g de polímero.

30 En ciertas realizaciones, los grupos funcionales de amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo se encuentran en un agente de reticulación distinto del polímero de vinilo y del polímero de poliuretano. En ciertas realizaciones, el agente de reticulación es una amina multifuncional (es decir, poliamina) que comprende de 2 a 10 grupos amina primarios por molécula. En ciertas realizaciones, el agente de reticulación es una hidracina multifuncional (es decir, polihidracina).

35 En ciertas realizaciones, el nivel de agente de reticulación en la composición es tal que proporciona al menos 0,2 equivalentes de grupos amina y/o hidracina por mol de grupos funcionales carbonilo presentes en la composición.

En ciertas realizaciones, la relación ponderal del polímero de poliuretano al polímero de vinilo que porta los grupos carbonilo funcionales en la composición se encuentra dentro del intervalo entre 90:10 y 10:90.

40 En ciertas realizaciones, el contenido de sólidos es del 20 en porcentaje en peso (% en peso) al 60% en peso, en base al peso total de la composición. En ciertas realizaciones, la composición incluye menos del 30% en peso de compuestos orgánicos volátiles, en base al peso total de la composición.

45 En ciertas realizaciones, el polímero de vinilo que porta grupos carbonilo funcionales se forma mediante polimerización por adición de radicales libres de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene carbonilo con al menos algún otro monómero olefinicamente insaturado que no proporciona funciones carbonilo.

50 En ciertas realizaciones, la cantidad de grupos funcionales carbonilo en el polímero de vinilo es de 3-500 miliequivalentes por 100 g de polímero.

En ciertas realizaciones, el polímero de poliuretano incluye al menos el 3% en peso de un compuesto que contiene un grupo cicloalifático que tiene la estructura X-Z-X, en base al peso en seco total del polímero de poliuretano.

55 En ciertas realizaciones, los grupos cicloalifáticos están localizados en una cadena principal del polímero de poliuretano.

60 En ciertas realizaciones, el polímero de poliuretano además comprende uno o más grupos de unión adicionales seleccionados de un grupo que consiste en grupos éster, grupos éter, grupos urea, grupos amida, grupos carbonato, y combinaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones, Z comprende un anillo cerrado de seis miembros.

65 En ciertas realizaciones, al menos una porción de los grupos etilénicamente insaturados curables al aire es suministrada por un ácido graso.

La presente invención también proporciona métodos.

En una realización, se proporciona un método de revestimiento de un sustrato, el método que comprende la aplicación de una composición de revestimiento reticulable acuosa como se describe en este documento, y la retirada del agua (por ejemplo, mediante evaporación). En una realización, se proporciona un sustrato revestido obtenible mediante este método.

En una realización, se proporciona un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa, el método que comprende: el suministro de una dispersión acuosa que comprende un polímero de poliuretano dispersable en agua, que comprende: una pluralidad de enlaces uretano; una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que: Z es una estructura de anillo alifático; cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre hidrógeno, un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a una parte del polímero de poliuretano; una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire; y el suministro de una dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional; el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional; la combinación de la dispersión acuosa del polímero de poliuretano y el polímero de vinilo carbonilo funcional para formar una mezcla; y si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la mezcla con el agente de reticulación distinto.

En ciertas realizaciones, el suministro de los grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo comprende el suministro de un agente de reticulación que comprende los grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo, y la combinación del agente de reticulación con la mezcla que comprende el polímero de poliuretano dispersable en agua y el polímero de vinilo carbonilo funcional.

En otra realización, se proporciona un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa, el método que comprende: el suministro de un polímero de vinilo carbonilo funcional; la preparación de un polímero de poliuretano dispersable en agua en presencia del polímero de vinilo carbonilo funcional y la combinación de la mezcla con agua, en el que el poliuretano dispersable en agua comprende: una pluralidad de enlaces uretano; una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que: Z es una estructura de anillo alifático; cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre hidrógeno, un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano; una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire; y el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional; y si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la dispersión acuosa del polímero de poliuretano y el polímero de vinilo carbonilo funcional con el agente de reticulación distinto.

En otra realización, se proporciona un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa, el método que comprende: el suministro de una dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional, la preparación de un prepolímero de poliuretano dispersable en agua; la combinación del prepolímero de poliuretano dispersable en agua con la dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional; y la formación de un polímero de poliuretano dispersable en agua a partir del prepolímero de poliuretano en presencia de las partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional, y el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional; y si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la mezcla con el agente de reticulación distinto. El poliuretano dispersable en agua comprende: una pluralidad de enlaces uretano; una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que: Z es una estructura de anillo alifático; cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano; una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire.

La presente solicitud divulga un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa, el método que comprende:

el suministro de un polímero de látex; la preparación de un prepolímero de poliuretano dispersable en agua, la

combinación del polímero de látex y el prepolímero de poliuretano (por ejemplo, con grupos terminales isocianato); y la formación de un polímero de poliuretano dispersable en agua a partir del prepolímero de poliuretano (por ejemplo, mediante la extensión de la cadena del prepolímero) en presencia del polímero de látex, en el que el poliuretano dispersable en agua comprende: una pluralidad de enlaces uretano; una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que: Z es una estructura de anillo alifático; cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre hidrógeno, un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano; una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire.

La presente invención también proporciona composiciones de revestimiento reticulables acuosas que se pueden preparar mediante cualquiera de los métodos descritos en este documento.

La presente solicitud divulga una composición de revestimiento reticulable acuosa que comprende: un polímero de látex; y un polímero de poliuretano dispersable en agua, que comprende: una pluralidad de enlaces uretano; una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que: Z es una estructura de anillo alifático; cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre hidrógeno, un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano; una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire.

A menos que se especifique otra cosa, los siguientes términos utilizados en esta memoria descriptiva tienen los significados proporcionados a continuación.

El término "carbonilo funcional" se refiere a la función carbonilo de un grupo cetona o un grupo aldehído (C=O). Dichos grupos carbonilo funcionales en un polímero de vinilo (o polímero de látex) por lo general son grupos colgantes y/o terminales en la cadena.

El término "cicloalifático" se refiere a una estructura anular cerrada no aromática saturada o insaturada que contiene un grupo o un compuesto orgánico.

El término "en peso seco" como se utiliza en este documento en el contexto de un prepolímero o polímero se refiere al peso total de los reactivos (sin incluir ningún disolvente) para la formación del prepolímero o polímero de PU.

El término "isocianato" se refiere a compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo isocianato, o -NCO. A menos que se indique lo contrario, el término incluye tanto isocianatos como poliisocianatos (por ejemplo, diisocianatos, triisocianatos, etc.).

El término "prepolímero" se refiere a una fase polimérica intermedia formada durante la producción de un polímero de PU. Un prepolímero de ejemplo puede tener grupos terminales isocianato que posteriormente se hace reaccionar mediante extensión de la cadena para formar un polímero.

Una dispersión acuosa de partículas poliméricas engloba el sentido de polímero de látex y polímero dispersable en agua.

Un polímero de "látex" significa una dispersión o emulsión acuosa de partículas poliméricas formadas en presencia de agua y uno o más agentes dispersantes o emulsionantes secundarios (por ejemplo, un tensioactivo, un polímero soluble en álcalis o sus mezclas) cuya presencia es necesaria para formar la dispersión o emulsión. El agente dispersante o emulsionante secundario por lo general se separa del polímero después de la formación del polímero. En algunas realizaciones un agente dispersante o emulsionante reactivo puede llegar a formar parte de las partículas poliméricas a medida que se forman.

El término "dispersable en agua" utilizado en el contexto de un prepolímero (o polímero) significa que (1) el prepolímero (o polímero) se puede dispersar por sí mismo en un vehículo acuoso tal como, por ejemplo, agua (por ejemplo, sin requerir el uso de un tensioactivo aparte) o un polímero de látex o (2) se puede añadir un vehículo acuoso al polímero (o prepolímero) para formar una dispersión estable (es decir, la dispersión debe tener al menos una estabilidad de conservación de un mes a temperaturas de almacenamiento normales). Dichos polímeros dispersables en agua pueden incluir funciones aniónicas o no iónicas sobre el polímero (o prepolímero), que ayudan a hacerlos dispersables en agua. Para dichos polímeros (o prepolímeros), por lo general son necesarios ácidos o bases externos para la estabilización aniónica; no obstante, estos no se pueden considerar agentes emulsionantes secundarios (por ejemplo, tensioactivos).

El término "multifásico" cuando se utiliza con respecto a un látex significa que el polímero de látex se prepara utilizando cargas discretas de uno o más monómeros o se prepara utilizando una carga de variación continua de dos o más monómeros. Por lo general un látex multifásico no presentará un único punto de inflexión de T_g tal y como se mide utilizando DSC. Por ejemplo, una curva de DSC para un látex multifásico preparado utilizando cargas discretas de uno o más monómeros puede presentar dos o más puntos de inflexión de T_g . Además, una curva de DSC para un látex multifásico preparado utilizando una carga de variación continua de dos o más monómeros puede no presentar puntos de inflexión de T_g . A modo de explicación adicional, una curva de DSC para un látex monofásico preparado utilizando una sola carga de monómero o una carga no variable de dos monómeros puede presentar únicamente un solo punto de inflexión de T_g . Ocasionalmente, cuando se observa un único punto de inflexión de T_g , puede ser difícil determinar si el látex representa un látex multifásico. En esos casos a veces se puede detectar un punto de inflexión de T_g más bajo durante una inspección con mayor detenimiento, o se puede examinar el esquema sintético utilizado para preparar el látex con el fin de determinar si es esperable que se produzca un látex multifásico o no.

Un grupo que puede ser igual o diferente se denomina como que es "independientemente" algo. Está prevista la sustitución sobre los grupos orgánicos de los compuestos de la presente invención. Así, cuando se utiliza el término "grupo" para describir un sustituyente químico, el material químico descrito incluye el grupo sin sustituir y ese grupo con átomos de O, N, Si, o S, por ejemplo, en la cadena (como en un grupo alcoxi) así como grupos carbonilo u otras sustituciones convencionales. Por ejemplo, la frase "grupo alquilo" está previsto que incluya no sólo sustituyentes alquílicos hidrocarbonados saturados puros de cadena abierta, tales como metilo, etilo, propilo, t-butilo, y similares, sino también sustituyentes alquilo que portan otros sustituyentes conocidos en la técnica, tales como hidroxilo, alcoxi, alquilsulfonilo, átomos de halógeno, ciano, nitro, amino, carboxilo, etc. Así, por ejemplo, "grupo alquilo" incluye grupos éter, haloalquilos, nitroalquilos, carboxialquilos, hidroxialquilos, sulfoalquilos, etc.

Los términos "comprende" y sus variaciones no tienen un sentido limitante cuando estos términos aparecen en la descripción y las reivindicaciones.

Las palabras "preferido" y "preferentemente" se refieren a realizaciones de la invención que puede proporcionar ciertos beneficios, bajo ciertas circunstancias. No obstante, también se pueden preferir otras realizaciones, en las mismas o en otras circunstancias. Además, la mención de una o más realizaciones preferidas no implica que no sean útiles otras realizaciones, y no se pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

Como se utiliza en el presente documento, "un", "el", "al menos uno", y "uno o más" se utilizan indistintamente.

Como se utiliza en el presente documento, el término "o" por lo general se emplea en su sentido que incluye "y/o" a menos que el contenido dicte claramente lo contrario.

El término "y/o" significa uno o todos los elementos listados o una combinación de cualquiera de dos o más de los elementos listados.

También en el presente documento, las menciones de intervalos numéricos por sus extremos incluyen todos los números englobados dentro de ese intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.).

Como se utiliza en este documento, el término "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de 20 °C a 25 °C o preferentemente de 22 °C a 25 °C.

No se pretende que el resumen anterior de la presente invención describa cada realización divulgada o cada implementación de la presente invención. La siguiente descripción ejemplifica realizaciones ilustrativas de forma más particular. En diversas partes a lo largo de esta solicitud, se proporciona orientación a través de las listas de ejemplos, ejemplos que se pueden utilizar en diversas combinaciones. En cada caso, la lista mencionada sirve únicamente como grupo representativo y no se debe interpretar como una lista excluyente.

La presente invención proporciona una composición de revestimiento acuosa que incluye un polímero de poliuretano (PU). En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento también incluye un polímero de vinilo que porta grupos carbonilo (es decir, un polímero de vinilo carbonilo funcional). En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento también incluye un polímero de látex. La composición también puede incluir grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo. Aunque dichos grupos funcionales se pueden incorporar al polímero de vinilo (o polímero de látex), preferentemente están en un agente de reticulación distinto del polímero de vinilo (o el polímero de látex) y el polímero de poliuretano. Los grupos carbonilo no sólo reaccionan con los grupos amina sobre el polímero de poliuretano, sino también con los grupos amina y/o hidracina, independientemente de que formen parte del polímero de vinilo (o del polímero de látex) o de una molécula separada, para reticular la composición. Dichas reacciones de reticulación son reversibles siempre y cuando haya agua presente en la composición. Tras el revestimiento, el agua se retira por evaporación, que desplaza el equilibrio hacia la reacción de reticulación.

POLÍMEROS DE POLIURETANO DISPERSABLES EN AGUA

Los polímeros de PU dispersables en agua preferidos para su utilización en una composición de revestimiento de la presente invención incluyen enlaces uretano, grupos cicloalifáticos, grupos etilénicamente insaturados curables al aire, y grupos salinos. Si se desea, el polímero de PU se puede formar mediante un compuesto intermedio prepolimérico de PU dispersables en agua que opcionalmente se puede combinar con un vehículo acuoso (que puede incluir un polímero de látex) para formar una dispersión útil en aplicaciones de revestimiento. A continuación el prepolímero de PU disperso opcionalmente se puede someter a la extensión de la cadena (o se puede modificar o procesar de otra forma) (opcionalmente en presencia de un polímero de látex) para formar un polímero de PU útil en composiciones de revestimiento.

El polímero de PU de la presente invención se puede incluir en dispersiones de PU (o composiciones de revestimiento) para su utilización en una variedad de aplicaciones de revestimiento tales como, por ejemplo, revestimientos para madera, cemento, metal, plásticos semi-rígidos y flexibles, caucho, cuero, aprestos de fibra de vidrio, tintas para impresión, y adhesivos. Debido a su dispersabilidad en agua, el polímero de PU de la presente invención puede ser útil en aplicaciones de revestimiento que requieren niveles de COV bajos o sustancialmente nulos. Algunas realizaciones del polímero de PU son particularmente adecuadas para aplicaciones de un solo componente en suelos de madera en los que puede ser necesaria una solidez, una resistencia química y una resistencia al agua excelentes, y tiempos de secado rápidos.

Como se ha descrito anteriormente, para conseguir tanto una buena dureza como una buena flexibilidad utilizando polímeros de PU dispersables en agua convencionales, los fabricantes por lo general formulan los polímeros de PU utilizando cantidades crecientes de isocianato. En algunas realizaciones, las películas de PU preparadas utilizando el polímero de PU dispersable en agua de la presente invención presentan tanto una dureza como una flexibilidad adecuadas sin precisar la utilización de mayores niveles de isocianato, que puede producir un aumento de la rentabilidad. Además, las películas de PU preparadas utilizando el polímero de PU dispersable en agua de la presente invención pueden presentar mejores propiedades físicas con respecto a películas de PU preparadas utilizando polímeros de PU dispersables en agua convencionales. Aunque no se desea estar limitado por la teoría, los grupos cicloalifáticos del polímero de PU pueden mejorar las propiedades físicas de películas de PU a través de la movilidad de la estructura anular, en particular cuando los grupos alifáticos están localizados en una cadena principal del polímero de PU.

Como se ha descrito anteriormente, el polímero de PU de la presente invención se puede formar a través de un prepolímero de PU (que, por ejemplo, puede incluir grupos terminales isocianato que posteriormente se pueden someter extensión de la cadena). En el prepolímero de PU se puede incluir cualquier grupo cicloalifático adecuado. Los ejemplos de grupos cicloalifáticos adecuados para su incorporación en el prepolímero de PU (y en definitiva en el polímero de PU) incluyen grupos que tienen la estructura X-Z-X, en la que Z es una estructura de anillo alifático y cada X es un grupo seleccionado independientemente entre grupos éster, grupos éter, grupos amida, grupos carbonato, hidrógeno, o CR_n , en la que n es 0, 1 o 2, y R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, y combinaciones de los mismos (es decir, cuando $n = 2$, los dos grupos R pueden ser iguales o diferentes). Uno o los dos grupos X preferentemente son grupos de enlace que unen los grupos cicloalifáticos a otras partes del polímero de PU.

Preferentemente, los grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X se incorporan a una cadena principal del polímero de PU de manera que cada grupo cicloalifático esté unido a la cadena principal a través de uno o los dos grupos X, formando así un segmento de la cadena principal. En esas realizaciones, los grupos cicloalifáticos pueden ser segmentos localizados en un extremo terminal de la cadena principal, segmentos intermedios localizados en una localización intermedia de la cadena principal, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, Z es una estructura de anillo cicloalifático divalente y cada X es un grupo de enlace que une Z (y por tanto el grupo cicloalifático) a otras partes del polímero de PU. En algunas realizaciones (por ejemplo, en la que uno de los grupos X es hidrógeno), la estructura X-Z-X puede estar localizada en un extremo terminal de la cadena principal del polímero de PU.

Z puede ser cualquier tipo y/o tamaño de estructura de anillo alifático cerrada adecuada. Por ejemplo, Z puede ser un anillo orgánico de 3 miembros, un anillo orgánico de 4 miembros, un anillo orgánico de 5 miembros, un anillo orgánico de 6 miembros, o cualquier otra estructura anular orgánica alifática no aromática que tenga 7 o más miembros en el anillo. Como se utiliza en el presente documento el término "anillo de n miembros"(y sus variantes), en la que n es un número entero, se refiere al número n de átomos que componen el anillo. En realizaciones preferidas en la actualidad, Z es una estructura anular orgánica cerrada de seis miembros. Los ejemplos de estructuras anulares orgánicas de seis miembros preferidas para Z incluyen grupos ciclohexano, grupos ciclohexeno, grupos ciclohexadieno, y sus variantes. En una realización preferida, Z es un grupo ciclohexano que tiene los grupos X unidos covalentemente en las posiciones 1,2; 1,3; o 1,4 del anillo hexano.

Los grupos cicloalifáticos se pueden incorporar al prepolímero de PU, y en última instancia al polímero de PU, a través de cualquier compuesto (o combinación de compuestos) que contenga un grupo cicloalifático. Como se utiliza en el presente documento, el término "compuesto que contiene un grupo cicloalifático" se refiere a compuestos que

incluyen uno o más grupos cicloalifáticos de la estructura X-Z-X anterior, los compuestos que incluyen uno o más grupos cicloalifáticos de estructuras distintas a la estructura X-Z-X, y compuestos que incluyen tanto uno como más grupos cicloalifáticos de la estructura X-Z-X y uno o más grupos cicloalifáticos de estructuras distintas a la estructura X-Z-X. Como se utiliza en el presente documento, cuando se indica que los compuestos que contienen un grupo cicloalifático utilizados para preparar el polímero de PU contienen (o tienen, incluyen, etc.) la estructura X-Z-X, esto se refiere a compuestos que incluyen (1) toda la estructura X-Z-X o (2) el grupo Z y (i) al menos una parte de los grupos X o (ii) un grupo precursor utilizado para formar al menos una parte de los grupos X, o (iii) una combinación de (i) y (ii). Los ejemplos de compuestos que contienen un grupo cicloalifático incluyen polioles cicloalifáticos, ácidos policarboxílicos cicloalifáticos, poliésteres cicloalifáticos, poliamidas cicloalifáticas, compuestos alquídicos cicloalifáticos, y combinaciones de los mismos. Preferentemente, al menos una parte sustancial (y en algunas realizaciones, todos) los grupos cicloalifáticos se suministran mediante compuestos que incluyen la estructura X-Z-X. En algunas realizaciones, parte o todos los grupos cicloalifáticos se pueden incorporar al polímero de PU mediante compuestos alquídicos cicloalifáticos y/o poliésteres cicloalifáticos formados a partir de reactivos que incluyen ácidos policarboxílicos cicloalifáticos y polioles cicloalifáticos. En una realización preferida, el grupo cicloalifático se forma a partir de un 1,4-ciclohexano diácido y/o un compuesto que contiene un 1,4-ciclohexano diácido.

El polímero de PU puede incluir uno o más grupos cicloalifáticos incorporados al polímero de PU mediante un compuesto isocianato que contiene un grupo cicloalifático. En dichas realizaciones, el polímero de PU preferentemente contiene grupos cicloalifáticos incorporados a través tanto de compuestos cicloalifáticos de isocianato como no isocianato (por ejemplo, compuestos que tienen la estructura X-Z-X anterior).

La cantidad de grupos cicloalifáticos en el polímero de PU puede variar dependiendo de las propiedades deseadas para la película o revestimiento. Preferentemente, la cantidad de grupos cicloalifáticos en el polímero de PU está optimizada de manera que las películas formadas a partir de composiciones de revestimiento que contienen el polímero de PU presentan niveles adecuados tanto de flexibilidad como de dureza para las aplicaciones de revestimiento deseadas. Como se ha descrito anteriormente, preferentemente al menos una parte sustancial (y en algunas realizaciones todo) del contenido en grupos cicloalifáticos del polímero de PU está suministrada por compuestos que contienen la estructura X-Z-X. En algunas realizaciones, el polímero de PU incluye al menos el 3, preferentemente al menos el 4, y más preferentemente al menos el 5 en porcentaje en peso (% en peso) de compuesto(s) que contienen grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en función del peso seco del polímero de PU. En algunas realizaciones, el polímero de PU incluye menos del 20, preferentemente menos del 16, y más preferentemente menos del 12 en porcentaje en peso de compuesto(s) que contienen grupos cicloalifáticos que contienen la estructura X-Z-X, en función del peso seco del polímero de PU.

Para formar los polímeros de PU y las enlaces uretano contenidas en ellos se pueden utilizar una variedad de isocianatos. Los isocianatos pueden ser de forma conveniente isocianatos, diisocianatos, triisocianatos, u otros poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos. Los ejemplos de diisocianatos adecuados incluyen 1,2-etileno diisocianato, 1,4-tetrametileno diisocianato, 1,6-hexametileno diisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno diisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno diisocianato, 1,12-dodecano diisocianato, ciclobutano 1,3-diisocianato, ciclohexano 1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, bis(4-isocianatociclohexil)-metano (Des W), 1-metilciclohexano-2,2-diisocianato, 1-metilciclohexano-2,6-diisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexil isocianato (isoforona diisocianato, IPDI), 2,5-bis(isocianatometil)-8-metil-1,4-metanodecahidronaftaleno, 3,5-bis(isocianatometil)-8-metil-1,4-metanodecahidronaftaleno, 2,6-bis-(isocianato)-4,7-metano-hexahidroindano, dicitclohexil 2,4'-diisocianato, dicitclohexil 4,4'-diisocianato, 2,6-hexahidrotolileno diisocianato, 2,6-hexahidro-tolileno diisocianato, perhidro-2,4'-difenilmetano diisocianato, perhidro-4,4'-difenilmetano diisocianato, 1,3-fenileno diisocianato, 1,4-fenileno diisocianato, 4,4'-bifenil diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetoxibifenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilbifenilo, 3,3'-dipenilbifenil-4,4'-diisocianato, 2,4'-difenilmetano diisocianato, 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), naftileno 1,5-diisocianato, tolueno diisocianatos (TDI), tales como, por ejemplo, 2,4-tolueno diisocianato, 2,6-tolueno diisocianato, N,N'-(4,4'-dimetil-3,3'-diisocianato-difenil)uretdiona, m-xilileno diisocianato, tetrametilxilileno diisocianato, y similares; o triisocianatos, tales como, por ejemplo, 2,4,4'-triisocianatodifeniléter, 4,4',4''-triisocianatotrifenilmetano, tris(4-isocianatofenil)tiofosfato, y similares; poliisocianatos (isocianuratos) basados en 1,6-hexametileno diisocianato tales como, por ejemplo, 1,3,5-tris-(6-isocianato-hexil)-[1,3,5]triazinano-2,4,6-triona (Desmodur N-3300) y 1,3-bis-(6-isocianato-hexil)-1-[(6-isocianato-hexilamino)-oxometil]-urea (Desmodur N-75); o sus mezclas. Los isocianatos más preferidos incluyen tolueno diisocianatos tales como, por ejemplo, 2,4-tolueno diisocianato, y 2,6-tolueno diisocianato, 1,6-hexametileno diisocianato, 2,4'-disocianato-difenilmetano, 4,4'-disocianato-difenilmetano, 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexil isocianato (IPDI), bis(4-isocianatociclo-hexil)-metano (Des W), dicitclohexil 2,4'-diisocianato, dicitclohexil 4,4'-diisocianato; o sus mezclas. Los isocianatos más preferidos son 2,4-tolueno diisocianato, y 2,6-tolueno diisocianato, 1,6-hexametileno diisocianato, 2,4'-disocianato-difenilmetano, 4,4'-disocianato-difenilmetano, 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexil isocianato (IPDI), bis(4-isocianatociclohexil)-metano (Des W), o sus mezclas.

En algunas realizaciones, el polímero de PU incluye preferentemente menos del 55, más preferentemente menos del 50, e incluso más preferentemente menos del 45 en porcentaje en peso (% en peso) de poliisocianato, en base al peso seco del polímero de PU. En algunas realizaciones, el polímero de PU preferentemente incluye al menos el 15, más preferentemente al menos el 25, e incluso más preferentemente al menos el 30 en porcentaje en peso de poliisocianato, en base al peso seco del polímero de PU.

Además de los enlaces uretano, el prepolímero y/o polímero de PU puede contener cualquier otro grupo de unión adecuado (por ejemplo, grupos éster, grupos éter, grupos urea, grupos amida, grupos carbonato, y combinaciones de los mismos).

- 5 Preferentemente al menos uno de los reactivos para la formación del polímero de PU incluye uno o más grupos etilénicamente insaturados curables al aire para facilitar la curación inducida por aire de las composiciones de revestimiento que incluyen el polímero de PU. Dicha insaturación etilénica se puede introducir en el polímero de PU, por ejemplo, mediante la incorporación de un éster de poliol, un aceite o ácido graso hidroxifuncional que contiene dobles enlaces carbono-carbono auto-oxidantes, polioles de base alquídica, y cualquier otro reactivo adecuado.
- 10 Preferentemente los grupos etilénicamente insaturados curables al aire son suministrados mediante un ácido graso. El grado de saturación o insaturación del polímero de PU se puede adaptar para facilitar la reticulación de las composiciones de revestimiento para diversas aplicaciones.

15 El polímero de PU preferentemente contiene al menos el 5, más preferentemente al menos el 15, y lo más preferentemente al menos el 25 en porcentaje en peso de compuesto etilénicamente insaturado, en base al peso seco del polímero de PU. En algunas de estas realizaciones, la mezcla de reacción puede contener menos del 65, preferentemente menos del 55, y más preferentemente menos del 50 en porcentaje en peso de compuesto etilénicamente insaturado, en base al peso seco del polímero de PU.

20 En algunas realizaciones, el polímero de PU preferentemente contiene al menos el 20, más preferentemente al menos el 30, e incluso más preferentemente al menos el 35 en porcentaje en peso de poliol de base alquídica, en función del peso seco del polímero de PU. En algunas de estas realizaciones, la mezcla de reacción preferentemente contiene menos del 65, más preferentemente menos del 55, e incluso más preferentemente menos del 50 en porcentaje en peso de poliol de base alquídica, en función del peso seco del polímero de PU. Algunos o todos los polioles de base alquídica opcionalmente pueden incluir la estructura X-Z-X descrita anteriormente.

Los polioles de base alquídica (o compuestos alquídicos hidroxifuncionales) se pueden preparar utilizando cualquier método adecuado, y pueden o pueden no contener funciones sulfonato. Los procesos para producir compuestos alquídicos a partir de aceites convencionales son conocidos en la técnica. Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos N° 4.133.786, 4.517.322, y 6.946.509. Un ejemplo de un método para preparar un compuesto alquídico podría incluir la alcoholisis de un aceite y un poliol con una reacción adicional con ácidos polibásicos y, opcionalmente, otros polioles. Además, los ácidos polibásicos y aceites grasos se pueden hacer reaccionar con polioles en las proporciones adecuadas para preparar los compuestos alquídicos. En una realización preferida, los grupos etilénicamente insaturados se incorporan al polímero de PU mediante un compuesto poliol alquídico de base cicloalifática que contiene al menos un grupo etilénicamente insaturado. Los monoglicéridos y diglicéridos también se pueden utilizar en lugar de, o además de, el compuesto alquídico hidroxifuncional. Los monoglicéridos y diglicéridos adecuados se pueden sintetizar fácilmente utilizando técnicas convencionales. Los polioles sintetizados mediante la reacción de al menos un ácido graso y un poliol también se pueden emplear para proporcionar una insaturación etilénica.

40 Los ejemplos de aceites adecuados y/o los ácidos grasos derivados de ellos útiles en la producción de compuestos alquídicos incluyen compuestos tales como, por ejemplo, aceite de linaza, aceite de cártamo, aceite de sebo, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de tung, aceite de madera, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de ricino, aceite de ricino deshidratado y similares. Los ejemplos de ácidos grasos adecuados incluyen ácidos grasos de soja, ácidos grasos de linaza, ácidos grasos de ricino deshidratado, ácidos grasos linolénicos, ácidos grasos ricinoleicos, y ácidos grasos linoleicos. Estos aceites o ácidos grasos se pueden usar solos o como una mezcla de uno o más de los aceites o ácidos grasos.

Los ejemplos de polioles adecuados para su uso en la formación de compuestos alquídicos incluyen alcoholes difuncionales, alcoholes trifuncionales (por ejemplo, glicerina, trimetilol propano, trimetilol etano, trimetilol butano, tris-hidroxiethyl isocianurato, etc.), alcoholes tetraivalentes o superiores (por ejemplo, pentaeritritol, diglicerol, etc.), y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de dioles adecuados incluyen neopentilglicol (NPG), etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, heptaetilenglicol, octaetilenglicol, nonaetilenglicol, decaetilenglicol, 1,3-propanodiol, 2,4-dimetil-2-etil-hexano-1,3-diol, 2,2-dimetil-1,2-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-tetrametil-1,6-hexanodiol, tiodietanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2,2,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, p-xilenodiol, hidroxipivalato de hidroxipivalato, 1,10-decanodiol, bisfenol A hidrogenado, y combinaciones de los mismos. Preferentemente, los polioles utilizados incluyen glicerol, trimetilolpropano, neopentilglicol, dietilenglicol, pentaeritritol, y combinaciones de los mismos.

La mezcla de reacción de la presente invención preferentemente incluye uno o más ácidos policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, o aromáticos. Como se utiliza en el presente documento, el término "ácido policarboxílico" incluye tanto ácidos policarboxílicos como sus anhídridos. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen compuestos tales como, por ejemplo, ácidos carboxílicos polibásicos alifáticos, cicloalifáticos saturados o insaturados y/o aromáticos, tales como, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos y tetracarboxílicos. Los

ejemplos específicos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido naftaleno dicarboxílico, ácido hexahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido fumárico, ácido maleico, 1,4-ciclohexano diácido, anhídrido ftálico hidrogenado, y anhídridos y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, en el polímero de PU se pueden incluir polioles tales como polioles de poliéter polioles, poliéster polioles, poliurea polioles, poliamida polioles, policarbonato polioles, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, estos compuestos se pueden incluir como constituyentes de los polioles y/o ácidos policarboxílicos descritos anteriormente en lo que respecta a la formación de los compuestos alquídicos.

El prepolímero y/o polímero de PU preferentemente contienen una cantidad adecuada de grupos que contienen sales y/o grupos que forman sales para facilitar la preparación de una dispersión de PU con un vehículo acuoso.

Los ejemplos de grupos que forman sales adecuados incluyen grupos neutralizables (por ejemplo, grupos ácidos o básicos). Al menos una parte de los grupos que forman sales se puede neutralizar para formar grupos salinos útiles para dispersar el prepolímero de PU en un vehículo acuoso. Los grupos que forman sales, ácidos o básicos, se pueden introducir en el prepolímero de PU mediante cualquier método adecuado. Como reactivos para la formación del prepolímero de PU se pueden incluir uno o más compuestos que contienen un grupo de hidrógeno activo y un grupo ácido o básico activo. Los ejemplos de compuestos adecuados que tienen grupos de hidrógeno y grupos ácido activos incluyen ácidos hidroxilo y mercapto carboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos aminohidroxilo carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos hidroxilo sulfónicos, ácidos aminosulfónicos, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de compuestos adecuados que tienen grupos de hidrógeno y grupos básico activos incluyen aminoalcoholes, dioles y trioles, aminas, diaminas, triaminas, tetraminas, amidas, alifáticos, cicloalifáticos y heterocíclicos, y combinaciones de los mismos.

Por ejemplo, los polímeros de PU se pueden hacer dispersables en agua al incorporar la función amina o ácido a los polímeros de PU. Por ejemplo, los polímeros de PU de base acuosa estabilizados aniónicamente se pueden preparar haciendo reaccionar polioles y compuestos de ácidos dihidroxicarboxílicos (por ejemplo, ácido dimetilol propiónico y/o ácido dimetilol butanoico) con un exceso de diisocianato para proporcionar un prepolímero con la función ácido carboxílico que tiene grupos terminales NCO. Los grupos ácido se pueden neutralizar con aminas terciarias para proporcionar grupos salinos. El prepolímero neutralizado resultante se puede dispersar fácilmente en agua. De manera alternativa, el grupo estabilizante aniónico de los prepolímeros de PU dispersables en agua se puede sustituir con grupos estabilizantes catiónicos o grupos estabilizantes no iónicos, para facilitar la dispersabilidad en agua.

Se puede utilizar cualquier ácido o base para neutralizar los grupos que forman sales ácidas o básicas y formar grupos salinos. Los ejemplos de bases neutralizantes adecuadas incluyen bases inorgánicas tales como hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, amoníaco, trietilamina, dimetil etanolamina, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de ácidos neutralizantes adecuados incluyen ácidos orgánicos tales como ácido fórmico y ácido acético, ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, la inclusión de un grupo que contiene sales puede permitir que el prepolímero de PU se disperse de forma conveniente en un vehículo acuoso sin que se requiera una etapa de neutralización. Los ejemplos de grupos que contienen sales adecuados incluyen grupos sulfonato presentes en forma de sales de metales alcalinos (por ejemplo, litio, sodio, potasio, etc.); grupos sulfonato presentes en forma de sales de amonio, de amina terciaria, de cobre, o de hierro; y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de monómeros preferidos que tienen grupos sulfonato que se pueden incorporar al prepolímero de PU incluyen ácido 5-(sodiosulfo)isoftálico (SSIPA), ácido 5-(litiosulfo)isoftálico (LSIPA) y similares. Los grupos que contienen sales no sulfonato también se pueden emplear además de, o en lugar de, los grupos sulfonato.

El prepolímero de PU dispersable en agua se puede formar utilizando técnicas y equipos conocidos por la persona experta en la materia. El prepolímero de PU se puede dispersar en un vehículo acuoso y se puede extender su cadena (o se puede modificar de otra forma) para obtener polímeros de PU de mayor peso molecular. La extensión del prepolímero de PU se puede conseguir mediante la reacción del prepolímero de PU neutralizado disperso en agua con un extensor de la cadena. Esto se puede producir, por ejemplo, haciendo reaccionar uno o más extensores de la cadena con isocianato(s) terminales o colgantes presentes sobre el prepolímero de PU. Los ejemplos de extensores de la cadena adecuados incluyen alquil aminoalcoholes, cicloalquil aminoalcoholes, aminoalcoholes heterocíclicos, poliaminas (por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, melamina, etc.), hidracina, hidracina sustituida, hidrazida, amidas, agua, otros compuestos adecuados que tienen grupos de hidrógeno activos, y combinaciones de los mismos.

El peso molecular de los polímeros de PU de la presente invención puede variar ampliamente y se puede adaptar para aplicaciones particulares. En algunas realizaciones, los polímeros de PU preferentemente tienen pesos moleculares máximos (M_p) de al menos 3000 Daltons, más preferentemente de al menos 5000 Daltons, y aún más preferentemente de al menos 10.000 Daltons. En algunas realizaciones, los polímeros de PU preferentemente tienen

M_p inferiores a 150.000 Daltons, más preferentemente inferiores a 120.000 Daltons, e incluso más preferentemente inferiores a 100.000 Daltons. El M_p de un polímero de PU, como se define en el presente documento, es el valor del pico obtenido en una gráfica de distribución de pesos moleculares, que tiene la fracción en peso en las ordenadas (eje Y) y el peso molecular específico en la abscisa (eje X). La fracción en peso se define como una relación de polímero de PU de un peso molecular específico en una muestra de polímero de PU al peso total de la muestra. Para mayor información sobre el M_p y los métodos para la determinación del M_p , véase la patente de Estados Unidos N° 5.534.310 (Rokowski y col.).

En algunas realizaciones, los polímeros de PU preferentemente tienen pesos moleculares medios en número (M_n) de al menos 1000 Daltons, más preferentemente de al menos 1500 Daltons, e incluso más preferentemente de al menos 2000 Daltons. En algunas realizaciones, los polímeros de PU preferentemente tienen M_n inferiores a 150.000 Daltons, más preferentemente inferiores a 120.000 Daltons, e incluso más preferentemente inferiores a 100.000 Daltons.

La relación de grupos cicloalifáticos incluidos en el polímero de PU con respecto a las unidades de isocianato (o enlaces uretano) incluidas en el polímero de PU se puede variar para producir el resultado deseado. El polímero de PU preferentemente incluye menos de 8, más preferentemente menos de 7, y lo más preferentemente menos de 6 unidades de isocianato por 1 grupo cicloalifático que tiene la estructura X-Z-X. Por otra parte, el polímero de PU preferentemente incluye al menos 1, más preferentemente al menos 2, e incluso más preferentemente al menos 3 unidades de isocianato por 1 grupo cicloalifático que tiene la estructura X-Z-X descrita anteriormente.

Los polímeros de PU para su utilización en una composición de revestimiento de la presente invención pueden presentar cualquier índice de acidez adecuado. Los índices de acidez normalmente se expresan en forma de miligramos de KOH necesarios para valorar una muestra hasta un punto final especificado. Los métodos para determinar los índices de acidez son muy conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, la norma ASTM D 974-04 titulada "Método patrón de ensayo para determinar el índice de acidez y basicidad mediante valoración con un indicador de color" y disponible en la American Society for Testing and Materials International de West Conshohocken, Pennsylvania. En algunas realizaciones, el polímero de PU puede tener un índice de acidez de al menos 2, y más preferentemente de al menos 5. En algunas realizaciones, el polímero de PU puede tener un índice de acidez inferior a 40, y más preferentemente inferior a 30.

Se puede preparar una dispersión adecuada de poliuretano de la presente invención de la forma siguiente: en un reactor se combinan de 32 a 50 partes de isocianato; de 35 a 55 partes de poliol alquídico que contiene la estructura X-Z-X, y de 4 a 12 partes de ácido dicarboxílico alifático. La elección de qué isocianato, qué poliol alquídico, y qué ácido dicarboxílico utilizar y en qué cantidad específica se puede determinar en función del uso final deseado. Si se desea, se pueden introducir de 0 a 30 partes de otros aditivos. Los reactivos normalmente se hacen reaccionar en atmósfera de nitrógeno en presencia de una cantidad adecuada de n-metilpirrolidona. Por lo general la mezcla se calienta a 80 °C, tras lo cual se añaden 200 ppm de dilaurato de dibutilestano y la reacción se procesa hasta que el nivel de isocianato de la mezcla es inferior al 5% tal y como se determina mediante valoración con ácido clorhídrico. A continuación el prepolímero de PU resultante por lo general se enfría a 65 °C y se añade una cantidad adecuada de trietilamina para formar grupos salinos sobre el prepolímero de PU. A continuación el prepolímero de PU por lo general se dispersa en agua desionizada a 50 °C y posteriormente se extiende la cadena utilizando de 2 a 6 partes de extensor de la cadena poliamina. A continuación por lo general se añade manganeso desecante (35 ppm) y la dispersión se reduce con agua hasta el 33% en peso de sólidos.

Preparación del poliol alquídico: se puede formar un poliol alquídico a partir de 10-25 partes de compuesto que contiene grupos cicloalifáticos de la estructura X-Z-X, 40-70 partes de ácidos grasos o aceite, y 10-40 partes de ácido dicarboxílico y/o poliol. La elección de qué compuesto que contiene grupos cicloalifáticos de la estructura X-Z-X, qué ácidos grasos o aceite, y qué ácido dicarboxílico y/o poliol utilizar, y en qué cantidad específica se pueden determinar en función del uso final deseado. Por lo general la mezcla de reacción se calienta lentamente hasta 230 °C y se agita a medida que se retira del agua. Por lo general la mezcla se calienta y se somete a ensayo hasta que una muestra de ensayo tenga un índice de acidez inferior a 2 mg de KOH/gramo. Una vez que el índice de acidez es inferior a 10 mg de KOH/gramo, se añade una cantidad adecuada de xileno y la mezcla se procesa a reflujo. El xileno se retira por arrastre de vapor hasta menos del 1%.

Así, como se ha descrito anteriormente, la presente invención proporciona una composición que incluye un polímero de PU dispersable en agua que incluye al menos un grupo alifático de la estructura X-Z-X localizado preferentemente en una cadena principal del polímero de PU. Con respecto a las películas formadas utilizando polímeros de PU convencionales dispersables en agua, las películas formadas utilizando polímeros de PU dispersables en agua pueden (1) presentar unas propiedades comparables o mejoradas tales como su dureza y flexibilidad y/o (2) utilizar cantidades reducidas de isocianato.

POLÍMEROS DE VINILO CARBONILO FUNCIONALES Y POLÍMEROS DE LÁTEX

El polímero de vinilo que porta grupos carbonilo funcionales se puede formar mediante polimerización con adición de radicales libres de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene carbonilo con al menos otro

monómero olefínicamente insaturado que no proporciona la función carbonilo.

Los ejemplos de monómeros monoetilénicamente insaturados que portan grupos carbonilo funcionales incluyen acroleína, metacroleína, diacetona acrilamida, crotonaldehído, 4-vinilbenzaldehído, vinil alquil cetonas de 4 a 7 átomos de carbono, tales como vinil metil cetona, y acriloxi y metacriloxialquil propanoles. Otros ejemplos incluyen acrilamidopivalaldehído, metacrilamidopivalaldehído, 3-acrilamidometilanalaldehído, acrilato de diacetona, y metacrilato de diacetona.

La cantidad de grupos carbonilo funcionales (C=O) en el polímero de vinilo preferentemente es de al menos 3, y más preferentemente de al menos 6 miliequivalentes (meq) por 100 gramos (g) de polímero. La cantidad de grupos carbonilo funcionales en el polímero de vinilo preferentemente no es superior a 500 meq por 100 g de polímero, incluso más preferentemente no superior a 400 meq por 100 g de polímero, todavía más preferentemente no superior a 200 meq por 100 g de polímero, y lo más preferentemente no superior a 100 meq por 100 g de polímero.

Los ejemplos de monómeros olefínicamente insaturados que no proporcionan carbonilos útiles en la preparación de polímeros carbonilo funcionales, así como polímeros de látex que no contienen funciones carbonilo, incluyen 1,3-butadieno, isopreno, estireno, divinilbenceno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, haluros de vinilo (tales como cloruro de vinilo), ésteres de vinilo (tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo y laurato de vinilo), compuestos heterocíclicos de vinilo, ésteres de alquilo de ácidos dicarboxílicos monoolefínicamente insaturados (tales como maleato de di-n-butilo y fumarato de di-n-butilo) y, en particular, ésteres del ácido acrílico y ácido metacrílico, ejemplos de los cuales son el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de n-propilo y metacrilato de n-propilo.

También se pueden utilizar monómeros olefínicamente insaturados que portan grupos aniónicos que se dispersan en agua, ejemplos de los cuales incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y/o ácido maleico.

También se pueden utilizar monómeros olefínicamente insaturados que tienen grupos no iónicos, tales como metacrilatos de alcoxi polietilenglicol.

El polímero de vinilo opcionalmente puede portar, además de los grupos carbonilo funcionales, grupos funcionales amina y/o hidracina como se ha mencionado anteriormente (aunque esto no es preferido). Los grupos funcionales hidracina preferentemente se pueden introducir mediante la polimerización en el polímero de vinilo de al menos un monómero olefínicamente insaturado con grupos hidracinolizables (que cuelgan de la cadena) que posteriormente se hacen reaccionar con un agente que produce hidracina para convertir al menos una parte de los grupos hidracinolizables en grupos funcionales hidracina.

Los ejemplos de monómeros que proporcionan grupos hidracinolizables que cuelgan de la cadena incluyen el ácido alfa-cloroacrílico y en particular cloruros o ésteres del ácido acrílico, y también cloruros o ésteres del ácido metacrílico. Los ésteres del ácido metacrílico preferidos son ésteres de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, ésteres de butilo terciarios o secundarios, y los más preferidos son los ésteres de metilo y etilo.

El contenido de amina y/o hidracina (si estuvieran presentes) en el polímero de vinilo preferentemente es de al menos 10 meq por 100 g de polímero. El contenido de amina y/o hidracina (si estuvieran presentes) en el polímero de vinilo preferentemente es no superior a 300, y más preferentemente no superior a 200 meq por 100 g de polímero.

La hidracinólisis se puede ver afectada por la disolución o dispersión del polímero de vinilo en un alcohol miscible en agua o una mezcla de agua-alcohol seguido de la adición de hidracina o hidrato de hidracina.

Un polímero de vinilo que porta la función carbonilo, así como polímeros de látex que no contienen la función carbonilo, se pueden preparar mediante cualquier técnica de polimerización iniciada mediante radicales libres, un iniciador de radicales libres y empleando el calentamiento adecuado (por ejemplo, de 40 °C a 90 °C). La polimerización por lo general se lleva a cabo en un medio acuoso, y en particular se utiliza la polimerización en emulsión acuosa para preparar el polímero con la utilización opcional de dispersantes convencionales. Los iniciadores de radicales libres incluyen peróxido de hidrógeno, t-butil hidroperóxido, persulfatos tales como persulfato de NH₄, persulfato de potasio, persulfato de sodio, o se puede utilizar un sistema redox.

El peso molecular de los polímeros de vinilo que portan grupos carbonilo funcionales, así como polímeros de látex que no contienen funciones carbonilo, de la presente invención pueden variar ampliamente y se pueden adaptar para aplicaciones particulares. En algunas realizaciones, los polímeros de vinilo (o polímeros de látex) preferentemente tienen pesos moleculares máximos (M_p) de al menos 10.000 Daltons, más preferentemente de al menos 15000 Daltons, y aún más preferentemente de al menos 50.000 Daltons. En algunas realizaciones, los polímeros de vinilo (o polímero de látex) preferentemente tienen M_p inferiores a 1.500.000 Daltons, más preferentemente inferiores a 1.000.000 Daltons, e incluso más preferentemente inferiores a 700.000 Daltons. El M_p de un polímero de vinilo (o polímero de látex), como se define en el presente documento, es el valor del pico

obtenido en una gráfica de distribución de pesos moleculares, que tiene la fracción en peso en las ordenadas (eje Y) y el peso molecular específico en la abscisa (eje X). La fracción en peso se define como una relación de polímero de PU de un peso molecular específico en una muestra de polímero de vinilo (o polímero de látex) al peso total de la muestra. Para mayor información sobre el M_p y los métodos para la determinación del M_p , véase la patente de Estados Unidos N° 5.534.310 (Rokowski y col.).

Los polímeros de vinilo que portan grupos carbonilo funcionales de la presente invención, así como polímeros de látex que no contienen la función carbonilo, pueden ser un polímero de látex multifásico. Un polímero de látex multifásico que porta la función carbonilo preferentemente incluye del 0,5% en peso al 10% en peso del monómero funcional diacetonaacrilamida, en función del peso total del polímero de látex. Los ejemplos de composiciones poliméricas de látex multifásico contienen al menos dos polímeros de temperaturas de transición vítrea diferentes (es decir, valores de T_g diferentes) y se pueden preparar mediante la polimerización en emulsión utilizando muchos de los monómeros anteriormente mencionados. En una realización preferida, el látex incluirá una primera fase polimérica (la "fase blanda") que tiene una T_g no superior a 50 °C (por ejemplo, de -65 °C a 50 °C, más preferentemente de -15 °C a 40 °C, e incluso más preferentemente de -5 °C a 30 °C) y una segunda fase polimérica (la "fase dura") que tiene una T_g superior a 30 °C (por ejemplo, de 30 °C a 230 °C, más preferentemente de 30 °C a 100 °C, e incluso más preferentemente de 40 °C a 90 °C).

Los látex multifásicos se producen de manera conveniente mediante técnicas de alimentación secuencial de los monómeros. Por ejemplo, se introduce una primera composición monomérica durante las primeras fases de la polimerización, y a continuación se introduce una segunda composición monomérica diferente durante las últimas fases de la polimerización. En ciertas realizaciones puede ser favorable comenzar la polimerización con una composición monomérica con una elevada T_g y a continuación cambiar a una composición monomérica con una baja T_g , mientras que en otras realizaciones, puede ser favorable comenzar la polimerización con una composición monomérica con una baja T_g y a continuación cambiar a una composición monomérica con una alta T_g .

También se pueden utilizar numerosas fases duras y blandas. Por ejemplo, en ciertas composiciones puede ser beneficioso polimerizar dos composiciones monoméricas diferentes de fase blanda con bajas T_g después de que se haya formado el polímero de la fase dura. La primera fase blanda se puede preparar, por ejemplo, con un monómero cuyo homopolímero tiene una T_g próxima a temperatura ambiente (por ejemplo, 20 °C) y la segunda fase blanda se puede preparar con un monómero cuyo homopolímero tiene una T_g muy por debajo de temperatura ambiente (por ejemplo, inferior a 5 °C). Aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que este segundo polímero de fase blanda ayuda a mejorar la coalescencia de las partículas poliméricas de látex.

Puede ser ventajoso utilizar un polímero de látex con gradiente de T_g preparado utilizando alimentaciones de monómeros que varían de forma continua. El polímero resultante por lo general tendrá una curva de DSC que no presenta puntos de inflexión en la T_g , y podría decirse que tiene un número esencialmente infinito de fases de T_g . Por ejemplo, se puede comenzar con una composición monomérica con una alta T_g y a continuación, en un cierto momento de la polimerización, comenzar a introducir en el reactor una composición monomérica de fase blanda con una baja T_g con la alimentación monomérica de fase dura con una T_g alta. El polímero de látex multifásico resultante tendrá un gradiente de T_g desde alta hasta baja. También se puede utilizar un polímero con gradiente de T_g junto con múltiples polímeros de T_g multifásicos. A modo de ejemplo, se puede preparar una alimentación monomérica de T_g alta (F1) y una alimentación monomérica de T_g baja (F2). El proceso comenzaría añadiendo la alimentación F2 en el recipiente del reactor de látex e iniciando la polimerización. Después de un cierto periodo durante la alimentación F1, se añade la alimentación F2 a la F1 en donde la velocidad de alimentación de F2 es más rápida que la velocidad de alimentación global de F1 + F2 en la vasija del reactor. Por consiguiente, una vez que se ha completado la alimentación de F2 a F1, la T_g global de la mezcla de la alimentación monomérica F2 + F2 será una composición monomérica de "fase blanda" de T_g más baja.

También puede ser ventajoso utilizar un polímero con gradiente de látex, que contendrá diversos niveles del monómero carbonilo funcional a lo largo de toda la preparación de polímero. Por ejemplo, se puede comenzar con una composición monomérica sustancialmente libre o exenta de monómero carbonilo funcional y a continuación en un cierto momento en la polimerización comenzar a introducir una composición monomérica que contiene monómero carbonilo funcional en la alimentación monomérica con bajo contenido o exenta de epoxi funcional. Se cree que el polímero de látex resultante tendrá un gradiente de funciones carbonilo desde un bajo contenido en el centro de la partícula polimérica a un elevado contenido en la superficie de la partícula polimérica, donde se cree que estarán en una mejor posición para reaccionar con los grupos funcionales amina o hidrazida.

En otra forma de polímero de vinilo y látex multifásico, preferentemente, una mayoría del monómero carbonilo funcional se añade a una de las alimentaciones de monómero (es decir, al menos una fase incluye una elevada concentración de monómero carbonilo funcional). Preferentemente, la alimentación de monómero concentrado contiene el 100% del monómero carbonilo funcional, más preferentemente contiene al menos el 95% del monómero carbonilo funcional, y lo más preferentemente contiene al menos el 90% del monómero carbonilo funcional utilizado para preparar el polímero de vinilo completo. Por ejemplo, en un polímero bifásico el primer 50% del polímero se prepara con bajos niveles de C=O (por ejemplo, menos del 40% en peso o menos del 30% en peso, o menos del 20% en peso de la función carbonilo se encuentra en esta fase), y el segundo 50% contiene niveles elevados de

C=O (por ejemplo, más del 50% en peso, o más del 70% en peso, o más del 80% en peso de la función carbonilo se encuentra en esta segunda fase). Se cree que al concentrar el monómero carbonilo funcional en una de las alimentaciones de monómero, se puede obtener una elevada densidad de reticulación al tiempo que se minimiza la cantidad de monómero carbonilo funcional de costes elevados.

5 Las composiciones del polímero de látex multifásico divulgadas preferentemente incluyen del 5% en peso al 95% en peso de fase blanda o morfología de polímero concentrado en carbonilo, más preferentemente del 30% en peso al 80% en peso de fase blanda o morfología de polímero concentrado en carbonilo, y lo más preferentemente del 40% en peso al 70% en peso de fase blanda o morfología de polímero concentrado en carbonilo en función del peso total del polímero. Las composiciones poliméricas de látex multifásicas divulgadas preferentemente incluyen del 5% en peso al 95% en peso de fase dura o morfología de polímero con una baja concentración en carbonilo, más preferentemente del 20% en peso al 70% en peso de fase dura o morfología de polímero con una baja concentración en carbonilo, y lo más preferentemente del 30% en peso al 60% en peso de morfología de polímero con una baja concentración en carbonilo en función del peso total del polímero.

15 Las composiciones de esta realización preferentemente incluyen un polímero de látex multifásico en una cantidad de al menos el 10% en peso, más preferentemente al menos el 25% en peso, e incluso más preferentemente al menos el 35% en peso, en función de los sólidos totales de la composición. Las composiciones de esta realización preferentemente incluyen un polímero multifásico en una cantidad inferior al 100% en peso, más preferentemente inferior al 85% en peso, e incluso más preferentemente inferior al 80% en peso, en función de los sólidos totales de la composición.

25 Los polímeros de látex divulgados anteriormente (independientemente de que sean monofásicos, multifásicos, contengan grupos carbonilo funcionales, o no porten grupos carbonilo funcionales), se pueden estabilizar con uno o más emulsionantes aniónicos o no iónicos (por ejemplo, tensioactivos), utilizados solos o en combinación. Los ejemplos de emulsionantes no iónicos adecuados incluyen terc-octilfenoxietilpoli (39) etoxietanol, dodeciloxipoli (10) etoxietanol, nonilfenoxietil-poli (40) etoxietanol, monooleato de polietilenglicol 2000, aceite de ricino etoxilado, alquil-ésteres y alcoxilatos fluorados, monolaurato de polioxietileno (20) sorbitán, monococoato de sacarosa, di (2-butil) fenoxipoli (20) etoxietanol, copolímero de injerto de hidroxietilcelulosa y polibutil acrilato, copolímero de injerto de dimetil-silicona y óxido de polialquileño, copolímero de bloque de poli (óxido de etileno) y poli (acrilato de butilo), copolímeros de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno, 2,4,7,9-tetrametil-5-deceno-4,7-diol etoxilado con óxido de etileno, N-polioxietileno (20) lauramida, N-lauril-N-polioxietileno (3) amina y poli (10) etilenglicol dodecil tioéter. Los ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados incluyen lauril sulfato de sodio, dodecibenceno-sulfonato de sodio, estearato de potasio, dioctil sulfosuccinato de sodio, disulfonato de dodecil-difenilóxido de sodio, sal de amonio sulfato de nonilfenoxietilpoli (1) etoxietilo, estireno sulfonato de sodio, dodecil alil sulfosuccinato de sodio, ácido graso de aceite de linaza, sales de sodio, de potasio, o de amonio de ésteres de fosfato de nonilfenol o tridecil alcohol etoxilados, octoxinol-3-sulfonato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, 1-alcoxi-2-hidroxipropil-sulfonato de sodio, alfa-olefin (C₁₄-C₁₆) sulfonato de sodio, sulfatos de hidroxialcanoles, N-(1,2-dicarboxi etil)-N-octadecilsulfosuccinamato tetrasódico, N-octadecilsulfosuccinamato disódico, alquilamido polietoxi sulfosuccinato disódico, medio éster de ácido sulfosuccínico de nonilfenol etoxilado disódico y la sal de sodio del terc-octilfenoxietoxilpoli (39) etoxietil sulfato.

45 El polímero de látex multifásico, que porta grupos carbonilo funcionales, o no, también se puede preparar con una fase dura de un polímero soluble en álcalis con una elevada T_g. Los polímeros solubles en álcalis se pueden preparar fabricando un polímero con ácido acrílico o metacrílico u otros monómeros ácidos polimerizables (por lo general con un contenido superior al 7% en peso) y solubilizando el polímero con la adición de amoníaco u otra base. Los ejemplos de polímeros de soporte adecuados solubles en álcalis con una elevada T_g incluyen las resinas oligoméricas JONCRYL 675 y JONCRYL 678, disponibles en BASF. A continuación se podría polimerizar una composición monomérica de fase blanda con una baja T_g o una composición con un gradiente de T_g en presencia del polímero de fase dura soluble en álcalis para preparar un polímero de látex multifásico. Otro proceso ejemplar para preparar los polímeros de soporte solubles en álcalis se describe en la patente de Estados Unidos N° 5.962.571. Para las composiciones de revestimiento que contienen polímeros acetoacetil-funcionales (en particular revestimientos claros), también se puede hacer uso de una base sin nitrógeno (por ejemplo, una base metálica inorgánica, tal como KOH, CaOH, NaOH, LiOH, etc.)

55 AGENTES DE RETICULACIÓN

60 Aparte de (o además de) incorporar los grupos funcionales amina y/o hidracina en el polímero de vinilo carbonilo funcional (o un polímero de látex sin funciones carbonilo), los grupos funcionales amina y/o hidracina pueden estar presentes en uno o más agentes de reticulación separados. En dichas realizaciones, preferentemente, se incorporan aminas multifuncionales (es decir, poliaminas) y/o hidracinas multifuncionales (es decir, polihidracinas) utilizadas para reticular los grupos carbonilo funcionales presentes en la composición a los componentes de poliuretano y/o del polímero de vinilo antes de mezclar los componentes, o después o durante la mezcla de dichos componentes, en forma de entidades discretas.

65 Las aminas multifuncionales preferidas (es decir, poliaminas) incluyen, pero no están limitadas a, aquellas con

grupos amino primarios y secundarios que tienen de 2 a 10 de esos grupos amino por molécula. Las aminas primarias son especialmente preferidas. Los ejemplos adecuados incluyen etilendiamina, 4-amino-1,8-octanodiamino propilendiamina, decametilendiamina, 1,2-diaminociclohexano, isoforondiamina, urea, N-(2-hidroxiethyl) etilendiamina, tris (2-aminoethyl) amina, melamina, dietilentriamina, dipropilentriamina dibutilentriamina, iminas de polietileno y Jeffamines (aminas de polioxiethyleno disponibles en Huntsman Corporation, Houston, TX).

Las hidracinas multifuncionales preferidas (es decir, polihidracinas) incluyen, pero no están limitadas a, bis-hidrazidas de ácido dicarboxílico, bis-hidrazonas, siendo ejemplos específicos la dihidrazida del ácido oxálico, dihidrazida del ácido malónico, dihidrazida del ácido succínico, dihidrazida del ácido adípico, y dihidrazida del ácido sebácico, bis-hidrazidas del ácido ciclohexano dicarboxílico, bis-hidrazidas del ácido azelaico; también hidrazidas del ácido carbónico, bis-semicarbazidas, trihidrazidas, dihidracinoalcanos y dihidracinas de hidrocarburos aromáticos, por ejemplo 1,4-dihidracinobenceno y 2,3-dihidracinonaftaleno, dihidracina y otras conocidas en la técnica. Los ejemplos preferidos incluyen dihidrazida del ácido adípico y dihidrazidas del ácido carbónico.

Si se añaden aminas multifuncionales (es decir, poliaminas) y/o hidracinas multifuncionales (es decir, polihidracinas) discretas a la composición, su nivel preferentemente es aquel que proporciona al menos 0,2, y más preferentemente al menos 0,5, y lo más preferentemente al menos 0,7 equivalentes de grupos amina y/o hidracina presentes por equivalente de grupos carbonilo funcionales presentes en la composición.

Si se añaden aminas multifuncionales (es decir, poliaminas) y/o hidracinas multifuncionales (es decir, polihidracinas) discretas a la composición, su nivel preferentemente es aquel que proporciona no más de 1,6, y más preferentemente no más de 0,9 moles de grupos amina y/o hidracina presentes por mol de grupos carbonilo funcionales presentes en la composición.

25 COMPONENTES POLIMÉRICOS OPCIONALES

Además del polímero de PU dispersable en agua y del polímero de vinilo que porta grupos carbonilo funcionales y/o del polímero de látex, la composición puede incluir otros polímeros. Estos polímeros adecuados incluyen polímeros de vinilo que no portan grupos carbonilo funcionales, polímeros de poliuretano (distintos de los polímeros de PU dispersables en agua descritos anteriormente) que no portan grupos carbonilo funcionales y/o que portan grupos carbonilo funcionales. Otros polímeros opcionales incluyen poliamida, poliepóxido, acetato de polivinilo, polietileno, poliestireno, polibutadieno, cloruro de polivinilo, poliacrilato, y otras dispersiones homopoliméricas y copoliméricas. Preferentemente el polímero adicional es un polímero de poliuretano (distinto de aquellos polímeros de PU dispersables en agua descritos anteriormente).

Dicho polímero adicional (opcional) puede ser un polímero discreto (es decir, no unido covalentemente al polímero de vinilo que porta los grupos carbonilo funcionales), o se puede formar mediante polimerización *in situ* en presencia del polímero de vinilo que porta los grupos carbonilo funcionales. De manera alternativa, el polímero de vinilo que porta los grupos carbonilo funcionales se forma mediante polimerización *in situ* en presencia del polímero adicional (opcional). De manera alternativa, el polímero adicional (opcional) se puede insertar en el polímero de vinilo que porta los grupos carbonilo funcionales, o puede ser un resto copolimerizado del polímero de vinilo que porta los grupos carbonilo funcionales.

La relación ponderal del polímero de PU y del polímero de vinilo que porta los grupos carbonilo funcionales a los otros polímeros (opcionales) incluidos en la composición preferentemente oscila entre 100:0 y 40:60, más preferentemente entre 100:0 y 70:30, y lo más preferentemente es de 100:0.

COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO Y ADITIVOS OPCIONALES

Las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden formar utilizando técnicas y principios de la composición que serán conocidos por la persona experta en la materia. Por ejemplo, se pueden mezclar juntas con agitación una dispersión acuosa del polímero de PU y una dispersión acuosa del polímero de vinilo. Si el polímero de vinilo carbonilo funcional no incluye suficientes grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con los grupos carbonilo, se puede añadir a la mezcla un agente de reticulación que contiene dichos grupos. La dispersión acuosa también puede contener disolventes orgánicos miscibles en agua.

La relación ponderal de uno o más polímeros de PU a uno o más polímeros de vinilo que portan grupos carbonilo funcionales en la composición preferentemente se encuentra dentro del intervalo entre 90:10 y 10:90, y más preferentemente dentro del intervalo entre 70:30 y 30:70.

Los intervalos de pH preferidos son de 4 a 11, más preferentemente de 6,5 a 9,5, y en particular de 7 a 8,5. Los agentes de neutralización que se pueden aplicar incluyen bases inorgánicas, por ejemplo, hidróxidos de litio, sodio o potasio, y bases orgánicas, por ejemplo, amoníaco o aminas terciarias, por ejemplo, dimetil etanolamina y trietilaminomorfolina.

Se prefiere que la composición de la presente invención se almacene en un contenedor cerrado, en donde, debido a

la baja cantidad de oxígeno, se ha encontrado que no se produce una reticulación significativa de la composición hasta después de su aplicación. No obstante, naturalmente esto no siempre es necesario y de hecho es posible utilizar la composición de la invención poco después de su producción. Después del revestimiento de la composición el agua se evapora, el oxígeno de la atmósfera inicia la auto-oxidación y tiene lugar una reacción de reticulación

5

Las composiciones acuosas de la invención se pueden emplear de forma ventajosa como composiciones de revestimiento (por ejemplo, composiciones de revestimiento protectoras o adhesivas, agentes aglutinantes) para cuyo fin se pueden diluir adicionalmente con agua y/o disolventes orgánicos, o se pueden suministrar en formas más concentradas mediante la evaporación de agua y/o de los componentes orgánicos del medio líquido. Como composiciones de revestimiento, se pueden aplicar a cualquier sustrato que incluye madera, metales, vidrio, tela, cuero, papel, plástico, espuma, y similares, mediante cualquier método convencional que incluye cepillado, inmersión, revestimiento fluido, pulverización, y similares.

10

Una composición de revestimiento de la presente invención puede incluir aditivos adicionales. Las composiciones de revestimiento de la presente invención también pueden incluir otros principios tales como disolventes orgánicos, agentes plastificantes, pigmentos, colorantes, tintes, emulsionantes, tensioactivos, espesantes, estabilizantes térmicos, agentes nivelantes, agentes contra la formación de cráteres, agentes de relleno, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de luz ultravioleta, ceras, desecantes (es decir, sales desecantes), y similares, para modificar sus propiedades. Es posible incluir una cantidad de óxido de antimonio en las dispersiones para mejorar las propiedades retardantes de la llama. También se pueden dispersar en la mezcla de reacción aditivos tales como estabilizantes térmicos, absorbentes ultravioletas, etc., y convertirlos en una parte integral del polímero.

20

Aunque se pueden utilizar disolventes orgánicos miscibles en agua, las composiciones de revestimiento de la presente invención preferentemente incluyen menos del 30, más preferentemente menos del 20, incluso más preferentemente menos del 10 en porcentaje en peso (% en peso) de compuestos orgánicos volátiles (COV), en base al peso total de la composición.

25

Los pigmentos adecuados incluyen blanco de dióxido de titanio, negro de carbón, negro de humo, óxido de hierro negro, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo, óxido de hierro marrón (una mezcla de óxido rojo y amarillo con óxido negro), verde de ftalocianina, azul de ftalocianina, rojos orgánicos (tales como rojo de naftol, rojo de quinacridona y rojo de toluidina), magenta de quinacridona, violeta de quinacridona, naranja ADN, y/u orgánicos amarillos (tales como amarillo Hansa), y combinaciones de los mismos.

30

Los desecantes adecuados incluyen, por ejemplo, sales metálicas (por lo general, sales polivalentes) de cobalto, manganeso, plomo, zirconio, calcio, cerio, lantano, sales de neodimio, y combinaciones de los mismos. Estos desecantes pueden incluir aniones tales como haluros, nitratos, sulfatos, acetatos, naftenatos, y acetoacetatos. En algunas realizaciones, se pueden utilizar desecantes metálicos en combinación con acelerantes tales como, por ejemplo, 1,10-fenantrolina, biperidina, y similares. La cantidad de desecante utilizada preferentemente está en el intervalo del 0 al 1% de contenido de metal en peso de la composición.

35

40

Las composiciones de la presente invención preferentemente tienen un contenido de sólidos de al menos el 20 en porcentaje en peso (% en peso), y más preferentemente de al menos el 25% en peso, en base al peso total de la composición. Las composiciones de la presente invención preferentemente tienen un contenido de sólidos no superior al 60% en peso, y más preferentemente no superior al 45% en peso, en base al peso total de la composición.

45

Aún de acuerdo con la invención además se proporciona un sustrato revestido que tiene un revestimiento obtenible o que procede de una composición de revestimiento reticulable acuosa como se ha definido anteriormente, y la utilización de dicha composición para el revestimiento de un sustrato.

50

MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS COMPOSICIONES

En una realización, se proporciona un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa, el método que comprende: el suministro de una dispersión acuosa que comprende un polímero de poliuretano dispersable en agua, que comprende: una pluralidad de enlaces uretano; una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que: Z es una estructura de anillo alifático; cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o una de combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a una parte del polímero de poliuretano; una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire y el suministro de una dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional; el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional; la combinación de la dispersión acuosa del polímero de poliuretano y el

60

65

polímero de vinilo carbonilo funcional para formar una mezcla; y si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la mezcla con el agente de reticulación distinto.

5 En ciertas realizaciones, el suministro de los grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo comprende el suministro de un agente de reticulación que comprende los grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo, y la combinación del agente de reticulación con la mezcla que comprende el polímero de poliuretano dispersable en agua y el polímero de vinilo carbonilo funcional.

10 En otra realización, se proporciona un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa, el método que comprende: el suministro de un polímero de vinilo carbonilo funcional; la preparación de un polímero de poliuretano dispersable en agua en presencia del polímero de vinilo carbonilo funcional y la combinación de la mezcla con agua, en el que el poliuretano dispersable en agua comprende: una pluralidad de enlaces uretano; una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que: Z es una estructura de anillo alifático; cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o una de combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano; una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire; y el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional; y si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la dispersión acuosa del polímero de poliuretano y el polímero de vinilo carbonilo funcional con el agente de reticulación distinto.

25 En otra realización, se proporciona un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa, el método que comprende: el suministro de una dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional; la preparación de un prepolímero de poliuretano dispersable en agua; la combinación del prepolímero de poliuretano dispersable en agua con la dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional; y la formación de un polímero de poliuretano dispersable en agua a partir del prepolímero de poliuretano en presencia de las partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional, y el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional; y si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la dispersión acuosa del polímero de poliuretano y del polímero de vinilo carbonilo funcional con el agente de reticulación distinto. El poliuretano dispersable en agua comprende: una pluralidad de enlaces uretano; una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que: Z es una estructura de anillo alifático; cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o una de combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano; una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire.

45 La presente solicitud divulga un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa, el método que comprende:

50 el suministro de un polímero de látex; la preparación de un prepolímero de poliuretano dispersable en agua, la combinación del polímero de látex y el prepolímero de poliuretano; y la formación de un polímero de poliuretano dispersable en agua a partir del prepolímero de poliuretano en presencia del polímero de látex, en el que el poliuretano dispersable en agua comprende: una pluralidad de enlaces uretano; una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que: Z es una estructura de anillo alifático; cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre hidrógeno, un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o una de combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano; una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire.

60 EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

La presente solicitud divulga las siguientes realizaciones ejemplares numeradas.

1. Una composición de revestimiento reticulable acuosa que comprende:

65 agua;
un polímero de poliuretano dispersable en agua, que comprende:

una pluralidad de enlaces uretano;
una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X,
en la que:

- 5 Z es una estructura de anillo alifático;
 cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo
 amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un
 halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y
10 en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a
 otra parte del polímero de poliuretano;
 una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y
 una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire; y
- 15 un polímero de vinilo carbonilo funcional; y
 grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con los grupos carbonilo.
2. La composición de la realización 1 en la que los grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con los grupos
carbonilo se incorporan al polímero de vinilo.
- 20 3. La composición de la realización 2 en la que el contenido de amina y/o hidracina del polímero de vinilo es de 10 a
300 miliequivalentes por 100 gramos de polímero.
4. La composición de las realizaciones 1 a 3, en la que los grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con los
grupos carbonilo se encuentran en un agente de reticulación distinto del polímero de vinilo y el polímero de
poliuretano.
- 25 5. La composición de la realización 4 en la que el agente de reticulación es una amina multifuncional que comprende
de 2 a 10 grupos amino primarios por molécula.
6. La composición de la realización 4 en la que el agente de reticulación es una hidracina multifuncional.
7. La composición de la realización 4 en la que el nivel de agente de reticulación en la composición es aquella que
proporciona al menos 0,2 equivalente de grupos amina y/o hidracina por mol de grupos carbonilo funcionales
presentes en la composición.
- 30 8. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 7 en la que la relación ponderal del polímero de
poliuretano al polímero de vinilo que porta grupos carbonilo funcionales en la composición está dentro de un
intervalo de 90:10 a 10:90.
9. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 8 en la que el contenido de sólidos es del 20% en peso
al 60% en peso, en base al peso total de la composición.
- 35 10. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 9 que comprende menos del 30% en peso de
compuestos orgánicos volátiles, en base al peso total de la composición.
11. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en la que el polímero de vinilo que porta grupos
carbonilo funcionales se forma mediante polimerización por adición de radicales libres de al menos un monómero
monoetilénicamente insaturado que contiene carbonilo con al menos otro monómero olefínicamente insaturado que
40 no proporciona la función carbonilo.
12. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 11 en la que la cantidad de grupos funcionales
carbonilo en el polímero de vinilo es de 3-500 miliequivalentes por 100 gramos de polímero.
13. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 12 en la que el polímero de poliuretano incluye al
menos el 3% en peso de compuesto que contiene grupos cicloalifáticos que contienen la estructura X-Z-X, en base
45 al peso seco total del polímero de poliuretano.
14. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 13, en la que los grupos cicloalifáticos se encuentran
en una cadena principal del polímero de poliuretano.
15. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 14 en la que el polímero de poliuretano comprende
además uno o más grupos de enlace adicionales seleccionados de un grupo que consta de grupos éster, grupos
50 éter, grupos urea, grupos amida, grupos carbonato, y combinaciones de los mismos.
16. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 15 en la que Z comprende un anillo cerrado de seis
miembros.
17. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 16 en la que al menos una parte de los grupos
etilénicamente insaturados curables al aire son suministrados por un ácido graso.
- 55 18. La composición de una cualquiera de las realizaciones 1 a 17 en la que el polímero de vinilo carbonilo funcional
es un polímero de látex multifásico.
19. La composición de la realización 18 en la que el polímero de látex y vinilo multifásico incluye al menos una fase
blanda que tiene una T_g de -65 °C a 50 °C, y al menos una fase dura tiene una T_g de 30 °C a 230 °C.
20. La composición de la realización 18 o la realización 19 en la que el polímero de látex y vinilo multifásico incluye
60 al menos una fase que tiene una concentración de alimentación de monómero carbonilo funcional que contiene del
90% al 100% del monómero carbonilo funcional usado para preparar el polímero de vinilo completo.
21. Un método de revestimiento de un sustrato, el método que comprende la aplicación de una composición de
revestimiento reticulable acuosa de cualquiera de las realizaciones 1 a 20, y la retirada del agua.
22. Un sustrato revestido obtenible mediante el método de la realización 21.
- 65 23. Un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa, el método que comprende:

el suministro de una dispersión acuosa que comprende un polímero de poliuretano dispersable en agua, que comprende:

- 5 una pluralidad de enlaces uretano;
una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X,
en la que:

Z es una estructura de anillo alifático;

- 10 cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano;

- 15 una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y
una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire; y

el suministro de una dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional;

- 20 el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional;
la combinación de la dispersión acuosa del polímero de poliuretano y el polímero de vinilo carbonilo funcional para formar una mezcla; y
25 si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la mezcla con el agente de reticulación distinto.

24. El método de la realización 23 en el que el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo comprende el suministro de un agente de reticulación que comprende los grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo, y el método comprende la combinación de la mezcla con el agente de reticulación.

25. Un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa, el método que comprende:

- 35 el suministro de un polímero de vinilo carbonilo funcional;
la preparación de un polímero de poliuretano dispersable en agua en presencia del polímero de vinilo carbonilo funcional y la combinación de la mezcla con agua, en el que el poliuretano dispersable en agua comprende:

40 una pluralidad de enlaces uretano;
una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X,
en la que:

Z es una estructura de anillo alifático;

- 45 cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano;

- 50 una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y
una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire; y

el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional; y

- 55 si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la dispersión acuosa del polímero de poliuretano y el polímero de vinilo carbonilo funcional con el agente de reticulación distinto.

26. Un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa, el método que comprende:

- 60 el suministro de una dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional;
la preparación de un prepolímero de poliuretano dispersable en agua;
la combinación del prepolímero de poliuretano dispersable en agua con la dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional; y
65 la formación de un polímero de poliuretano dispersable en agua a partir del prepolímero de poliuretano en presencia de las partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional, en el que el

poliuretano dispersable en agua comprende:
 una pluralidad de enlaces uretano;
 una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X,
 en la que:

5 Z es una estructura de anillo alifático;
 cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y
 10 en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano;

una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y
 una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire; y

15 el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional; y
 20 si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la dispersión acuosa del polímero de poliuretano y del polímero de vinilo carbonilo funcional con el agente de reticulación distinto.

EJEMPLOS

25 Los objetos y ventajas de esta invención se ilustran con mayor profundidad con los siguientes ejemplos, pero los materiales particulares y sus cantidades mencionadas en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no se deben interpretar como una limitación indebida de esta invención.

30 A menos que se indique otra cosa, todas las partes, porcentajes, y relaciones presentadas en los siguientes ejemplos son en peso, y todos los reactivos utilizados en los ejemplos se obtuvieron, o están disponibles, en los proveedores de productos químicos descritos a continuación, o se pueden sintetizar mediante técnicas convencionales.

Ejemplo 1

35 Se preparó una dispersión de PU al combinar un compuesto de ácido dihidroxi carboxílico (ácido dimetilol propiónico), un compuesto de poliéster (neopentilglicol/ácido adípico), un compuesto de isocianato (DESMODUR W), un polioli de base alquídica, y n-metilpirrolidona. El polioli de base alquídica se obtuvo a partir de un compuesto de ciclohexano (ácido ciclohexano dicarboxílico) (que tiene una estructura X-Z-X), un compuesto de ácido graso etilénicamente insaturado (ácidos grasos de soja), y un polioli trifuncional (trimetilolpropano). El compuesto de
 40 isocianato se suministró en exceso con respecto a los grupos hidroxilo reactivos con el isocianato. La Tabla 1 lista las concentraciones relativas de los componentes de reacción, en base al peso seco de los componentes de reacción.

TABLA 1	
Componente	Porcentaje en peso
Ácido dihidroxicarboxílico	6,0
Polioli de base alquídica	45,7
Poliéster	8,0
Isocianato	40,3

45 Los componentes de reacción se calentaron a 80 °C, tras lo cual se añadió dilaurato de dibutilestaño y la reacción se procesó hasta que sustancialmente todos los grupos hidroxilo reactivos con isocianato se habían hecho reaccionar con los compuestos de isocianato. La mezcla resultante de prepolímero de PU a continuación se enfrió a 65 °C aproximadamente, proporcionando así prepolímeros que tienen grupos ciclohexano, grupos etilénicamente insaturados, grupos que forman sales con ácidos carboxílicos, y grupos isocianato terminales y/o colgantes. Debido a que se utilizó una cantidad en exceso del compuesto de isocianato, los prepolímeros resultantes estaban sustancialmente libres de grupos hidroxilo reactivos con el isocianato.

55 A continuación se añadió trietilamina para la reacción con los grupos ácido carboxílico y formar grupos salinos sobre los prepolímeros de PU. Los prepolímeros de PU a continuación se dispersaron en agua desionizada fría, y se hicieron reaccionar con etilendiamina para extender la cadena de los prepolímeros de PU y formar el polímero de PU que tiene enlaces uretano. A continuación se añadió desecante de manganeso, y la dispersión polimérica de PU se ajustó al 33% de sólidos.

La dispersión polimérica de PU posteriormente se revistió sobre un sustrato, y se secó. El secado provocó la reticulación de los grupos etilénicamente insaturados del polímero de PU, reforzando así el revestimiento resultante. Las concentraciones combinadas de los grupos ciclohexano (7% aproximadamente) y los grupos ácido graso etilénicamente insaturados (26% en peso aproximadamente) en el polímero de PU eran superiores al 30% en peso del polímero de PU, en base al peso seco del polímero de PU. Como se ha descrito anteriormente, esto permitió que el revestimiento resultante presentase un buen balance entre la flexibilidad y dureza, una buena adhesión al sustrato, y una buena resistencia química.

Ejemplo 2

Se cargó un reactor con 694 partes de agua desionizada y 15 partes de nonilfenol éter sulfato de amonio CO-436 (Rhodia). La mezcla de reacción se calentó a 75 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante el calentamiento, se formó una pre-emulsión que contiene 297 partes de agua desionizada, 15 partes de CO-436, 500 partes de metacrilato de butilo, 0,5 partes de acrilato de butilo, 140 partes de estireno, 35 partes de acrilamida de diacetona y 25 partes de ácido metacrílico. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó 75 °C, se añadieron 2,8 partes de persulfato de amonio al reactor y se inició la alimentación de monómero para una tasa de alimentación de 2 horas. La temperatura de reacción se mantuvo entre 80 °C a 85 °C durante la polimerización. Una vez que la alimentación de la pre-emulsión se hubo completado, el recipiente se enjuagó con 20 partes de agua desionizada y la reacción se mantuvo durante 30 minutos. El polímero de látex resultante se enfrió a 40 °C, se añadieron 10,4 partes de dihidrazida adípica, se añadió el 28% de amoniaco concentrado para ajustar el pH a 7,5, y se añadió agua desionizada para ajustar el peso de sólidos al 40%.

Ejemplo 3

Se cargó un reactor con 772 partes de agua desionizada y 16,8 partes de nonilfenol éter sulfato de amonio CO-436 (Rhodia). La mezcla de reacción se calentó a 75 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante el calentamiento, se formó una pre-emulsión que contiene 330 partes de agua desionizada, 16,8 partes de CO-436, 571 partes de metacrilato de butilo, 178 partes de estireno, y 27,2 partes de ácido metacrílico. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó 75 °C, se añadieron 3,1 partes de persulfato de amonio al reactor y se inició la alimentación de monómero para una tasa de alimentación de 2 horas. La temperatura de reacción se mantuvo entre 80 °C a 85 °C durante la polimerización. Una vez que la alimentación de la pre-emulsión se hubo completado, el recipiente se enjuagó con 20 partes de agua desionizada y la reacción se mantuvo durante 30 minutos. El polímero de látex resultante se enfrió a 40 °C, se añadió el 28% de amoniaco concentrado para ajustar el pH a 7,5 y se añadió agua desionizada para ajustar el peso de sólidos al 40%.

Ejemplo 4

Se cargó un reactor con 861 partes de agua desionizada y 9,7 partes de nonilfenol éter sulfato de amonio CO-436 (Rhodia). La mezcla de reacción se calentó a 75 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante el calentamiento, se formó una pre-emulsión que contiene 257 partes de agua desionizada, 0,9 partes de persulfato de amonio, 14,6 partes de CO-436, 303 partes de acrilato de butilo, 456 partes de metacrilato de metilo, y 23,5 partes de ácido metacrílico. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó 75 °C, se añadieron 2,2 partes de persulfato de amonio al reactor y se inició la alimentación de monómero para una tasa de alimentación de 2,5 horas. La temperatura de reacción se mantuvo entre 80 °C a 85 °C durante la polimerización. Una vez que la alimentación de la pre-emulsión se hubo completado, el recipiente se enjuagó con 18 partes de agua desionizada y la reacción se mantuvo durante 30 minutos. El polímero de látex resultante se enfrió a 40 °C, se añadió el 28% de amoniaco concentrado para ajustar el pH a 7,0 y se añadió agua desionizada para ajustar el peso de sólidos al 40%.

Ejemplo 5

Se cargó un reactor con 864 partes de agua desionizada y 9,6 partes de nonilfenol éter sulfato de amonio CO-436 (Rhodia). La mezcla de reacción se calentó a 75 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Durante el calentamiento, se formó una pre-emulsión que contiene 254 partes de agua desionizada, 0,9 gramos de persulfato de amonio, 14,4 partes de CO-436, 294 partes de acrilato de butilo, 425 partes de metacrilato de metilo, 31 partes de acrilamida de diacetona, y 23,2 partes de ácido metacrílico. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó 75 °C, se añadieron 2,2 partes de persulfato de amonio al reactor y se inició la alimentación de monómero para una tasa de alimentación de 2,5 horas. La temperatura de reacción se mantuvo entre 80 °C a 85 °C durante la polimerización. Una vez que la alimentación de la pre-emulsión se hubo completado, el recipiente se enjuagó con 18 partes de agua desionizada y la reacción se mantuvo durante 30 minutos. El polímero de látex resultante se enfrió a 40 °C, se añadieron 9,2 partes de dihidrazida adípica, se añadió el 28% de amoniaco concentrado para ajustar el pH a 7,3, y se añadió agua desionizada para ajustar el peso de sólidos al 40%.

Ejemplo 6

Se preparó una dispersión de PU/acrílica dispersando 596 partes del prepolímero de PU del Ejemplo 1 en 794 partes de agua desionizada y 530 partes de látex del Ejemplo 2 y a continuación se hizo reaccionar con

etilendiamina para extender la cadena de los prepolímeros de PU para formar el polímero de PU que tiene enlaces uretano. A continuación se añadió desecante de manganeso, y la dispersión del polímero de PU se ajustó al 35% de sólidos.

5 Ejemplo 7

Se preparó una dispersión de PU/acrílica dispersando 596 partes del prepolímero de PU del Ejemplo 1 en 794 partes de agua desionizada y 530 partes de látex del Ejemplo 3 y a continuación se hizo reaccionar con etilendiamina para extender la cadena de los prepolímeros de PU para formar el polímero de PU que tiene enlaces uretano. A continuación se añadió desecante de manganeso, y la dispersión del polímero de PU se ajustó al 35% de sólidos.

Ejemplo 8

15 Se preparó una dispersión de PU/acrílica mezclando 212 partes del PU definitivo del Ejemplo 1 con 75 partes del látex del Ejemplo 2.

Ejemplo 9

20 Se preparó una dispersión de PU/acrílica mezclando 212 partes del PU definitivo del Ejemplo 1 con 75 partes del látex del Ejemplo 3.

Ejemplo 10

25 Se preparó una dispersión de PU/acrílica mezclando 75 partes de sólidos del PU definitivo del Ejemplo 1 con 25 partes de sólidos del látex del Ejemplo 4.

Ejemplo 11

30 Se preparó una dispersión de PU/acrílica mezclando 50 partes de sólidos del PU definitivo del Ejemplo 1 con 50 partes de sólidos del látex del Ejemplo 4.

Ejemplo 12

35 Se preparó una dispersión de PU/acrílica mezclando 25 partes de sólidos del PU definitivo del Ejemplo 1 con 75 partes de sólidos del látex del Ejemplo 4.

Ejemplo 13

40 Se preparó una dispersión de PU/acrílica mezclando 212 partes de sólidos del PU definitivo del Ejemplo 1 con 75 partes de sólidos del látex del Ejemplo 5.

Ejemplo 14

45 Se preparó una dispersión de PU/acrílica mezclando 212 partes de sólidos del PU definitivo del Ejemplo 1 con 75 partes de sólidos del látex del Ejemplo 5.

Ejemplo 15

50 Se preparó una dispersión de PU/acrílica mezclando 212 partes de sólidos del PU definitivo del Ejemplo 1 con 75 partes de sólidos del látex del Ejemplo 5.

Ejemplo 16

55 Las dispersiones de los Ejemplos 6-9 se aplicaron a los gráficos de retracción de la opacidad de Byk-Gardner (Columbia, MD) con un aplicador Bird Bar de 7 milésimas de pulgada (0,1778 mm). Las muestras se dejaron secar durante 3 días y a continuación se sometieron a ensayo para la resistencia a MEK mediante frotamientos dobles por el método de ensayo ASTM D5402.

	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
MEK 2x frotamientos	> 100	> 100	Rotura de la película a 100 frotamientos	Rotura de la película a 90 frotamientos

60 Los resultados del Ejemplo 7 demuestran que mediante un polímero de látex que no contiene funciones carbonilo se puede obtener un rendimiento mejorado siempre que el prepolímero de poliuretano se someta a extensión de la cadena en presencia del polímero de látex para formar el poliuretano dispersable en agua.

Ejemplo 17

5 Las dispersiones de los Ejemplos 10-15 se aplicaron a los gráficos de retracción de la opacidad de Byk-Gardner (Columbia, MD) con un aplicador Bird Bar de 7 milésimas de pulgada (0,1778 mm). Las muestras se dejaron secar durante 3 días a temperatura ambiente y a 105 °F (40,5 °C) y a continuación se sometieron a ensayo para la resistencia a MEK mediante frotamientos dobles por el método de ensayo ASTM D5402.

	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
MEK 2x frotamientos a RT	45	20	Mala coalescencia	66	60	57
MEK 2x frotamientos a 105 °F	75	52	40	100	80	70

10 Una comparación de los resultados de los Ejemplos 10-12 con los resultados de los Ejemplos 13-14 demuestra que se puede añadir otro polímero carbonilo funcional al poliuretano dispersable en agua con una menor disminución en el rendimiento de la película, medida por frotamientos dobles con MEK, en comparación con la adición de un polímero que no comprende funciones carbonilo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento reticulable acuosa que comprende:
- 5 agua;
un polímero de poliuretano dispersable en agua, que comprende:
- 10 una pluralidad de enlaces uretano;
una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que:
- 15 Z es una estructura de anillo alifático;
cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano;
- 20 una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y
una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire; y
- un polímero de vinilo carbonilo funcional, y grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con los grupos carbonilo.
- 25 2. La composición de la reivindicación 1 en la que los grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con los grupos carbonilo se incorporan al polímero de vinilo.
3. La composición de la reivindicación 1 en la que los grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con los grupos carbonilo se encuentran en un agente de reticulación distinto del polímero de vinilo y del polímero de poliuretano.
- 30 4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la cantidad de grupos carbonilo funcionales en el polímero de vinilo es de 3-500 miliequivalentes por 100 gramos de polímero.
- 35 5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que el polímero de poliuretano incluye al menos el 3% en peso de compuesto que contiene grupos cicloalifáticos que contienen la estructura X-Z-X, en base al peso seco total del polímero de poliuretano.
- 40 6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que Z comprende un anillo cerrado de seis miembros.
7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la que al menos una parte de los grupos etilénicamente insaturados curables al aire son suministrados por un ácido graso.
- 45 8. Un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, el método que comprende:
- 50 el suministro de una dispersión acuosa que comprende un polímero de poliuretano dispersable en agua, que comprende:
- una pluralidad de enlaces uretano;
una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que:
- 55 Z es una estructura de anillo alifático;
cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano;
- 60 una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y
una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire; y
- 65 el suministro de una dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional;
el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de

reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional;

la combinación de la dispersión acuosa del polímero de poliuretano y el polímero de vinilo carbonilo funcional para formar una mezcla; y

5 si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la mezcla con el agente de reticulación distinto.

9. El método de la reivindicación 8 en el que el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo comprende el suministro de un agente de reticulación que comprende los grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo, y el método comprende la combinación de la mezcla con el agente de reticulación.

10. Un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, el método que comprende:

15 el suministro de un polímero de vinilo carbonilo funcional;

la preparación de un polímero de poliuretano dispersable en agua en presencia del polímero de vinilo carbonilo funcional y la combinación de la mezcla con agua, en el que el poliuretano dispersable en agua comprende:

20 una pluralidad de enlaces uretano;

una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que:

Z es una estructura de anillo alifático;

25 cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o combinaciones de los mismos, y n es 0, 1 o 2; y

en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano;

30 una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y

una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire; y

35 el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional; y

si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la dispersión acuosa del polímero de poliuretano y el polímero de vinilo carbonilo funcional con el agente de reticulación distinto.

11. Un método de preparación de una composición de revestimiento reticulable acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, el método que comprende:

40 el suministro de una dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional;

la preparación de un prepolímero de poliuretano dispersable en agua;

45 la combinación del prepolímero de poliuretano dispersable en agua con la dispersión acuosa de partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional; y

la formación de un polímero de poliuretano dispersable en agua a partir del prepolímero de poliuretano en presencia de las partículas poliméricas que comprenden un polímero de vinilo carbonilo funcional, en el que el poliuretano dispersable en agua comprende:

50 una pluralidad de enlaces uretano;

una pluralidad de grupos cicloalifáticos que tienen la estructura X-Z-X, en la que:

Z es una estructura de anillo alifático;

55 cada X es un grupo seleccionado independientemente entre un grupo éster, un grupo éter, un grupo amida, un grupo carbonato, hidrógeno, o CR_n, en la que R se selecciona independientemente entre un halógeno, oxígeno, nitrógeno, un grupo orgánico, o una de sus combinaciones, y n es 0, 1 o 2; y

en el que al menos uno de los grupos X es un grupo de enlace divalente que une el grupo cicloalifático a otra parte del polímero de poliuretano;

60 una pluralidad de grupos salinos o grupos que forman sales; y

una pluralidad de grupos etilénicamente insaturados curables al aire; y

65 el suministro de grupos funcionales amina y/o hidracina reactivos con grupos carbonilo en un agente de reticulación distinto del polímero de poliuretano o del polímero de vinilo carbonilo funcional y/o incorporado dentro del polímero de vinilo carbonilo funcional; y

si se utiliza un agente de reticulación distinto, la combinación de la dispersión acuosa del polímero de poliuretano y del polímero de vinilo carbonilo funcional con el agente de reticulación distinto.

5 12. Una composición de revestimiento reticulable acuosa obtenible mediante el método de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.

13. Un método de revestimiento de un sustrato, el método que comprende la aplicación de una composición de revestimiento reticulable acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o la reivindicación 12, y la retirada del agua.

10

14. Un sustrato revestido obtenible mediante el método de la reivindicación 13.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

5

Documentos de patente citados en la descripción

- WO 0228977 A2 [0005]
- WO 2005016999 A1 [0006]
- US 4133786 A [0068]
- US 4517322 A [0068]
- US 6946509 B [0068]
- US 5534310 A, Rokowski [0079] [0097]
- US 5962571 A [0107]

Literatura no patente citada en la descripción

10

- Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. ASTM D 974 - 04. American Society for Testing and Materials International of West Conshohocken [0082]