

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 526**

51 Int. Cl.:

C08G 18/36 (2006.01) **C09D 175/06** (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) **C09D 175/14** (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2007 E 07813448 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2046853**

54 Título: **Dispersiones acuosas de composiciones de poliuretano con cetona-hidrazida**

30 Prioridad:

31.07.2006 US 820835 P

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

28.04.2014

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 BRECKSVILLE ROAD
CLEVELAND, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

PAJERSKI, ANTHONY D.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 457 526 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

Dispersiones acuosas de composiciones de poliuretano con cetona-hidrazida

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a una dispersión acuosa de poliuretano que comprende:

- 10 a) un polímero o prepolímero de uretano,
 b) una molécula funcional cetona derivada de la reacción de una cetona o un aldehído C₃-C₂₀ que contiene ácido carboxílico con 1) un triglicérido epoxidado o 2) un poliéster epoxidado, dicha molécula funcional cetona que se caracteriza por tener un peso molecular medio en número entre 500 y 50.000 g/mol (Daltons) y que tiene al menos un resto funcional cetona o aldehído,
 15 c) al menos una molécula que tiene al menos un resto hidrazina co-reactivo con dicha molécula cetona funcional,
 y
 d) agua

20 útil en una variedad de aplicaciones que incluyen recubrimientos tales como recubrimientos para suelos de madera. Los componentes co-reactivos ofrecerían el beneficio de un alto rendimiento con una emisión baja o reducida de componentes orgánicos volátiles.

Antecedentes de la invención

25 La patente de Estados Unidos 4.598.121 desvela un método de preparación de una dispersión acuosa de poliuretano, que comprende (a) la preparación de un prepolímero con grupos NCO libres mediante la reacción de un poliisocianato alifático o cicloalifático con un polioliol, y un compuesto aniónico; (b) la dispersión de dicho prepolímero en agua; (c) la reacción de dicho prepolímero disperso en agua con una diamino hidrazida como agente extensor de la cadena; y (d) la reacción del prepolímero de la etapa (c) en dicha dispersión con formaldehído para llevar a cabo la reticulación.

30 La patente de Estados Unidos 4.983.662 desvela una composición de recubrimiento acuosa auto-reticulable que comprende una dispersión acuosa de al menos un poliuretano y que tiene grupos funcionales hidrazina (o hidrazona) y grupos funcionales carbonilo dispuestos en ella para proporcionar una reacción de auto-reticulación, en la que toma parte el polímero de poliuretano, mediante la formación de azometina durante y/o después de la formación de la película.

35 La patente de Estados Unidos 5.070.136 desvela dispersiones poliméricas acuosas que contienen esencialmente un copolímero de a) entre el 85 y el 98,5 % en peso de metacrilatos, b) entre el 0,5 y el 4 % en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, c) entre el 0,5 y el 4 % en peso de acrilamida y/o metacrilamida, d) entre el 0,5 y 4 % en peso de un compuesto α,β -etilénicamente diinsaturado o poliinsaturado y e) entre el 0 y el 3 % en peso de un compuesto α,β -etilénicamente insaturado que contiene carbonilo, un proceso para su preparación, y su uso para recubrir madera.

45 Las patentes de Estados Unidos 5.571.861 y 5.623.016 desvelan un aglutinante(s) de auto-en dispersión polimérica acuosa reticulación que comprende polihidrazidas y polímeros híbridos de poliuretano-vinilo que contienen carbonilo y además, si se desea, son útiles aditivos convencionales en recubrimientos base, recubrimientos acuosos, adhesivos y tintas para impresión.

50 La patente de Estados Unidos 6.063.861 desvela dispersiones acuosas híbridas de poliuretano-poliacrilato estables para su almacenamiento que son auto-reticulables a temperatura ambiente y contienen A) del 10 al 95 % en peso de una dispersión de poliuretano, B) del 5 al 90 % en peso de un polímero preparado en presencia del componente A) a partir de una mezcla de monómeros vinílicos que contienen del 0,5 al 20 % en peso, en base al contenido total de resinas sólidas de la dispersión híbrida, de un monómero vinílico que contiene grupos acetoacetoxi y C) al menos una amina primaria o secundaria difuncional, que está presente en una relación equivalente de grupos amino a grupos acetoacetoxi de 0,5:1 a 1,1:1, en la que el porcentaje en peso de los componentes A) y B) suma 100, en base al peso total de los componentes A) y B). La invención también se refiere a composiciones de recubrimiento de un solo componente que contienen estas dispersiones híbridas como aglutinantes y a sustratos recubiertos con estas composiciones de recubrimiento.

60 Sumario de la invención

65 Se describen dispersiones acuosas de poliuretano que incluyen a) una molécula funcional cetona y un co-reactivo b) resto funcional hidrazina (por ejemplo, hidrazida, hidrazona, cetoxima). El poliuretano se puede preparar mediante cualquier proceso de formación convencional que también puede incluir la adición del resto funcional cetona y el resto funcional hidrazina ya mencionados. La molécula de cetona y el resto funcional hidrazina ayudan a mejorar las propiedades líquidas antes de la formación de la película y/o ayudan a las propiedades finales de la película

después de la formación de la película final. Una molécula de cetona preferida es el producto de reacción del ácido levulínico con epóxidos de aceite de linaza o de soja.

5 Los isocianatos se hacen reaccionar con compuestos que contienen hidrógenos activos tales como polioles para formar prepolímeros de uretano. Los prepolímeros se hacen reaccionar posteriormente para que acaben formando el poliuretano (polímeros de uretano). Este prepolímero, en una realización, se neutraliza mediante la reacción con al menos un agente de neutralización, se dispersa en un medio acuoso, y opcionalmente se extiende su cadena mediante la reacción con al menos una de agua, poliamina orgánica o inorgánica que tiene una media de 2 o más grupos amina primarios y/o secundarios, o sus combinaciones. Los restos funcionales cetona se introducen en la mezcla de reacción en cualquier momento durante la formación del prepolímero o el poliuretano cuando se pueden dispersar de manera uniforme, y en una realización esto se produce antes de que el prepolímero se disperse en agua. Los restos funcionales hidrazina normalmente se añaden después de la dispersión y/o extensión de la cadena, aunque se podrían añadir antes con el extensor o co-extensor de la cadena.

15 Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la invención, el poliuretano o su prepolímero, la molécula funcional cetona y el resto funcional hidrazina se dispersan en un medio acuoso para formar una dispersión de partículas de compuesto constituidas del poliuretano o su prepolímero, la molécula funcional cetona, y el resto funcional hidrazina. El orden de adición de estos componentes a la composición final varía dependiendo de cuándo es más sencillo añadir cada componente y cuándo se puede conseguir la adición sin reacciones secundarias no deseables.

Definiciones

25 En este documento, "poliuretano" es un término genérico usado para describir polímeros que incluyen oligómeros (por ejemplo, prepolímeros) que contienen múltiples grupos uretano, es decir, $-O-C(=O)-NH-$, independientemente de su modo de preparación. Como es bien sabido, los poliuretanos pueden contener grupos adicionales tales como urea, alofanato, biuret, carbodiimida, oxazolidinilo, isocianurato, uretdiona, éter, éster, carbonato, además de grupos uretano. Normalmente, los prepolímeros tendrán un peso molecular medio en número por encima de 1000 o 2000 g/mol (Daltons) y si durante el procesamiento se extiende su cadena pueden alcanzar pesos moleculares medios en número del orden de millones de Daltons.

35 El "porcentaje en peso" significa el número de partes en peso de monómero por 100 partes en peso de polímero, o en el caso de un polímero y mezclas de aditivos, el número de partes en peso de principio por 100 partes en peso de composición o material del cual forma parte el principio.

"Medio acuoso" significa una composición que contiene una cantidad sustancial de agua. También puede contener otros principios.

40 El "producto de poliuretano final" se refiere al poliuretano en el producto de la dispersión acuosa de esta invención. Cuando el prepolímero de poliuretano se somete a extensión de su cadena, el producto de poliuretano final es este polímero de cadena extendida. Cuando el prepolímero de poliuretano no se somete a extensión de su cadena, el producto de poliuretano final es el propio prepolímero.

45 Una "ausencia sustancial de tensioactivo" así como "sustancialmente libre de tensioactivo residual" en referencia a una dispersión significa que la dispersión se prepara sin la inclusión intencionada de un tensioactivo (una posibilidad en algunas realizaciones, pero no necesario en todas las realizaciones) para suspender o dispersar la fase dispersa de la dispersión. El tensioactivo en este contexto se refiere a moléculas cuya función principal es estabilizar las partículas o introducirse en las interfaces entre las fases y modificar la tensión interfacial de esas interfaces. El término tensioactivo no incluye compuestos que mejoran la dispersabilidad en agua que reaccionan químicamente con un prepolímero o poliuretano de uretano.

55 La molécula funcional cetona y el resto funcional hidrazina pueden promover la penetración entre partículas y la coalescencia durante la coagulación de las partículas de la dispersión de poliuretano durante la formación de la película. Si se desea una película o una capa polimérica en la aplicación final, una buena coalescencia promueve propiedades físicas óptimas de resistencia e integridad de la película. De forma deseable, la reacción entre la molécula funcional cetona y el resto funcional hidrazina se retrasa hasta después de la coagulación y coalescencia de las partículas, pero la tecnología no está limitada por ello. De forma deseable, la molécula funcional cetona y el resto funcional hidrazina reaccionan para formar uniones azometina como se enseña en el documento de Estados Unidos 4.983.662. De forma deseable, esta reacción entre los grupos cetona de la molécula funcional cetona y los grupos hidrazida del resto funcional evoluciona a una velocidad razonable a 20-25 °C de forma que especies de un menor peso molecular asociadas a estos restos se convierten a 20-25 °C (temperatura ambiente de secado) en especies de mayor peso molecular y/o posiblemente reticuladas que contribuyen en lugar de quitarle dureza, resistencia, resistencia a disolventes, y propiedades relacionadas de resistencia al desgaste del polímero.

65

Moléculas/oligómeros (restos) funcionales cetona

Los restos/moléculas funcionales cetona y los restos funcionales hidrazina de esta divulgación no tienen por qué estar unidos a las cadenas principales del polímero (por ejemplo, uretano y posiblemente polímero acrílico en un sistema híbrido) y se puede extender la cadena y/o se pueden reticular especies de menor peso molecular en lugar de cadenas poliméricas reticuladas (como se desvela en la técnica anterior) con el fin de mejorar las propiedades de una composición de poliuretano. En una realización, la molécula funcional cetona se prepara a partir de una reacción de una cetona o un aldehído C_3-C_{20} que contiene ácido carboxílico con un compuesto poliepoxi tal como un aceite triglicérido epoxidado (por ejemplo, aceite de soja o aceite de linaza epoxidado), otros poliésteres epoxidados, o un poliol epoxidado.

La reacción entre la cetona o aldehído C_3-C_{20} que contiene ácido carboxílico y el compuesto poliepoxi se cataliza de forma deseable para reducir el tiempo de reacción y la temperatura de reacción. Los catalizadores incluyen trialkilaminas, fosfinas tales como trifenilfosfina, catalizadores de cromo, e imidazoles, tal como N-metilimidazol. En una realización, la cetona o aldehído C_3-C_{20} (es decir que tiene de 3 a 20 átomos de carbono) que contiene ácido carboxílico es una especie C_3 a C_{10} . En otra realización, es una especie C_3 a C_6 . En una realización, comprende una especie que contiene cetona. Una cetona o aldehído C_3-C_{20} preferido que contiene ácido carboxílico es el ácido levulínico (ácido γ -cetovaleérico, ácido acetilpropiónico, ácido 4-oxo-pentanóico) o ácido pirúvico (ácido α -cetopropiónico, ácido acetilfórmico).

Los aceites triglicéridos son aceites vegetales insaturados, grasas animales, y triglicéridos sintéticos, que por lo general se considera que proceden de reacciones de condensación de diversos ácidos grasos y glicerol. Aunque los triglicéridos con frecuencia se describen como aceites, pueden ser sólidos a temperatura ambiente. Cuanto mayor es la cantidad de insaturación presente, mayor es el grado de posible epoxidación en condiciones de reacción similares. Las reacciones de estos aceites que tienen insaturaciones con oxidantes fuertes pueden convertir el doble enlace carbono-carbono de los ácidos grasos en epóxidos; para este fin el ácido peracético es un oxidante fuerte habitual. Los aceites vegetales epoxidados están disponibles en el mercado en empresas como Dow y Chemtura. El contenido de oxígeno del oxirano por lo general está caracterizado entre el 7-10 o 12 % en peso. El valor del oxígeno del oxirano se determina mediante una valoración potenciométrica no acuosa usando ácido perclórico en presencia de bromuro de tetraetilamonio. Como plastificantes se usan tanto el aceite de soja como el aceite de linaza epoxidados y algunas veces como captadores de ácidos.

En otra realización, el material epoxidado que reacciona con la cetona o aldehído C_3-C_{20} que contiene ácido carboxílico es un poliéster sintético formado por las reacciones de condensación de uno o más polioles y uno o más ácidos mono- o policarboxílicos. En una realización, este poliéster es un poliéster alifático y por lo general tiene una unión uretano o inferior. Este poliéster de manera deseable se epoxida de forma similar al aceite vegetal mediante una reacción con un oxidante fuerte con insaturación en el poliéster. De forma deseable, uno o más de los polioles o ácido mono- o policarboxílico usados para preparar el poliéster estaban insaturados, opcionalmente con insaturaciones conjugadas. El poliol puede tener entre 2 y 10 o 15 grupos hidroxilo. En una realización, el poliol puede ser aromático, aromático sustituido con alquilo o aromático sustituido con alquilo de 6 a 20 átomos de carbono. En otra realización, el poliol puede ser alifático lineal, ramificado, o cíclico con 2 a 20 átomos de carbono. Los polioles alifáticos son ligeramente preferidos. Los ejemplos de polioles incluyen pentaeritritol, y dipentaeritritol; glicerol, y poliglicerol; trimetilolpropano, neopentilglicol, y sorbitol. En una realización, el poliol tendrá entre 2 o 3 y 6 grupos hidroxilo. En general, el poliol será saturado. En general, los ácidos carboxílicos pueden ser ácidos mono-, di- o policarboxílicos. Pueden ser ácidos grasos tales como los derivados de la hidrólisis de aceites vegetales. Los ácidos carboxílicos de forma deseable tienen entre 2 y 25 átomos de carbono y en una realización tienen una media de 1 a 3 enlaces carbono-carbono insaturados por ácido. Pueden incluir otras funciones de heteroátomos tales como un grupo hidroxilo en el ácido ricinoleico.

En otra realización, la cetona o aldehído C_3 a C_{20} que contiene ácidos carboxílicos se hace reaccionar con un poliol di- o polihidroxilo funcional o alguna de sus versiones epoxidadas tal como 1) un alcohol alifático C_2-C_{20} lineal, ramificado o cíclico; 2) un producto de la reacción de auto-condensación de uno o más alcoholes alifáticos C_2-C_{20} lineales, ramificados o cíclicos; 3) un alcohol alifático C_2-C_{20} lineal, ramificado o cíclico extendido con un alcóxilato C_2-C_4 ; y/o 4) un producto de la reacción de auto-condensación de uno o más alcoholes alifáticos C_2-C_{20} lineales, ramificados o cíclicos extendidos con un alcóxilato C_2-C_4 . En una realización, cada uno de los di- o polihidroxilo polioles anteriores se funcionaliza en primer lugar con dos o más grupos epoxi antes de la reacción con la cetona o aldehído C_3-C_{20} que contiene un ácido carboxílico. En una realización, la cetona o aldehído C_3-C_{20} que contiene ácido carboxílico es ácido levulínico o ácido pirúvico. En otra realización, la cetona o aldehído C_3-C_{20} que contiene ácido carboxílico es una molécula que contiene una cetona. En la realización, 1) el alcohol C_2-C_{20} funcionalizado con dos o más grupos epoxi puede ser del tipo trimetilolpropano, pentaeritritol, y neopentilglicol, que reacciona con epiclorhidrina y a continuación se convierte en grupo(s) epoxi por deshidrocloración. En otra realización, 2) un producto de la reacción de auto-condensación de uno o más alcoholes alifáticos C_2-C_{20} lineales, ramificados o cíclicos funcionalizados con dos o más grupos epoxi por molécula pueden ser del tipo poliglicerol, dipentaeritritol, y tripentaeritritol, que reacciona con epiclorhidrina y a continuación se somete a deshidrocloración. En otra realización, 3) un alcohol alifático C_2-C_{20} lineal, ramificado o cíclico extendido con un alcóxilato C_2-C_4 funcionalizado con dos o más grupos epoxi por molécula pueden ser del tipo etóxilato, y alcoholes polihídricos propoxilados como se describe

5 en el punto 1, y a continuación se epoxidan como se ha expuesto anteriormente. En otra realización, 4) un producto de la reacción de auto-condensación de uno o más alcoholes alifáticos C₂-C₂₀ lineales, ramificados o cíclicos extendidos con un alcoxilato C₂-C₄ funcionalizado con dos o más grupos epoxi por molécula puede ser del tipo dipentaeritritol alcoxlado que se funcionaliza con grupos epoxi. Los polioles pueden ser polioles hidrocarbonados tempranos acoplados con reacciones de poliisocianato. En una realización, se prefiere no tener múltiples uniones uretano en la molécula funcional cetona (es decir, tener una unión uretano o menos de una unión uretano por molécula de cetona).

10 Para los fines de esta solicitud, los poliepóxidos son moléculas con dos o más grupos epoxi por molécula. En una realización, el número de grupos hidroxilo o epóxido está entre 2 y 20, en otra realización entre 2 y 10 y en otra realización entre 2,5 y 6. Cuando la policetona se prepara a partir de polioles epoxidados, el poliol epoxidado se usa principalmente como acoplador de dos o más cetonas o aldehídos C₃-C₂₀ que contienen ácido carboxílico para formar una molécula de policetona. Aunque la cetona o aldehído que contiene ácidos carboxílicos pueden ser reactivos con grupos hidroxilo simples sin epoxidación, la reactividad de las moléculas funcionales epóxido es ligeramente superior a la de los ácidos carboxílicos.

15 Aunque no se pretende estar limitado por la teoría, parece como si los productos de reacción de los restos funcionales cetona y los restos funcionales hidrazina pudieran contribuir con entrelazamientos suficientes de poliuretano de alto peso molecular a la composición después de la formación de la película para proporcionar propiedades más deseables a la película final tales como una mayor pureza, mayor resistencia al rayado, mayor resistencia a los arañazos, y una mejor resistencia química. Las especies que contienen cetona de menor peso molecular y las especies que contienen restos hidrazina de menor peso molecular también pueden mejorar la coalescencia de manera que son posibles películas con una mejor cohesión o que requieren menos auxiliares de coalescencia. Los auxiliares de coalescencia con frecuencia son compuestos orgánicos volátiles que pueden estar sometidos a una normativa de reducción o eliminación. Aunque no es necesario que los restos funcionales cetona y/o hidrazina estén unidos a las cadenas poliméricas, esta divulgación anticipa la inclusión de restos reactivos unidos al polímero (cetona y/o hidrazina) en combinación con especies que contienen restos funcionales de menor peso molecular.

20 Una molécula funcional cetona preferida en una realización derivada de triglicéridos o poliésteres se refiere a un reactivo de mono- o policetona o de mono- o polialdehído (excluyendo el formaldehído) de medio a alto peso molecular por lo general con un peso molecular medio en número de entre 500 y 50.000, en una realización entre 500 y 20.000, y en otra realización más entre 500 y 5000 o 10.000 g/mol (Daltons). Estos se pueden formar mediante cualquier mecanismo de reacción que se describirá posteriormente, pero se prefieren uniones éster entre el ácido que contiene cetona y la unidad epoxidada y es más preferido con el triglicérido epoxidado. En una realización con una molécula de cetona de mayor peso molecular (por ejemplo, con un peso molecular medio en número por encima de 2000), es deseable una unión uretano o inferior y/o están presentes uniones de la polimerización de vinilo a concentraciones de una por molécula o inferior.

30 En una realización en la que la policetona procede de polioles epoxidados o polioles epoxidados extendidos con alcoxilato, el peso molecular de partida de estos materiales puede ser inferior al de los triglicéridos, el peso molecular medio en número de la molécula con función cetona puede variar entre 150 y 50.000 g/mol (Daltons), de forma más deseable entre 150 y 20.000, y preferentemente entre 150 y 5000 o 10.000.

45 Los grupos funcionales cetona o aldehído por lo general no están bloqueados (por ejemplo, reaccionan temporalmente con un resto químico eliminable para evitar la reacción prematura), aunque en algunas realizaciones podría ser deseable bloquear algunos grupos funcionales cetona o aldehído para requerimientos específicos.

50 En una solicitud anterior, el documento PCT/US06/004148 presentado el 7 de febrero de 2006, una molécula funcional cetona preferida se refiere a un reactivo de mono- o policetona o de mono- o polialdehído (excluyendo el formaldehído) de bajo peso molecular por lo general con un peso molecular medio en número por debajo de 2000 g/mol (Daltons). Estos pueden ser cetonas y aldehídos de bajo peso molecular, o pueden ser los productos de reacción de cetonas y aldehídos de bajo peso molecular con otros reactivos (por ejemplo, reaccionados con compuestos epoxi, polioles, aminas, e isocianatos, para aumentar el peso molecular o acoplar juntos múltiples cetonas o aldehídos). La química para acoplar cetonas y aldehídos de bajo peso molecular es muy conocida. Tres alternativas viables incluyen a) la polimerización de monómeros insaturados que contienen cetona o aldehído (opcionalmente con otros monómeros insaturados presentes), b) la preparación de especies de mayor peso molecular mediante reacciones de condensación, o c) reacciones de grupos vinilo con aminas (reacción de adición de Michael). El mecanismo de la reacción de polimerización y los monómeros se exponen en profundidad en el documento de Estados Unidos 4.983.662, desde la columna 13, línea 59 hasta la columna 15, línea 10. El mecanismo de la reacción de condensación para crear resto(s) cetona o aldehído de mayor peso molecular incluiría comenzar con cetonas o aldehídos de bajo peso molecular tales como a) dihidroxiacetona reaccionada con mono- o poliisocianato, b) reacción de ácido levulínico con diol o poliol y condensar para formar una cetona hidroxilo funcional opcionalmente acoplada con di- o poliisocianato, o c) ácido levulínico (ácido 4-oxopentanoico) reaccionado con diglicidil éter. Otra reacción de adición de Michael se muestra en el documento de Estados Unidos 4.983.662, ejemplo 2, en el que se hace reaccionar dietanolamina y diacetonaacrilamida en NMP para formar un diol carbonilo

funcional. El formaldehído no está incluido en los reactivos de cetona y/o aldehído debido a que las reacciones entre la hidrazina y el formaldehído son diferentes a las de otros aldehídos y cetonas y de forma deseable en algunas realizaciones la dispersión acuosa de poliuretano está libre de productos de reacción de formaldehído e hidrazina.

5 En la publicación anterior (documento WO 2006/047746) se incorporan grupos carbonilo funcionales reticulables a un esqueleto polimérico de uretano (página 32, en funciones reticulables opcionales). En una solicitud previa, el documento PCT/US06/004148 presentado el 7 de febrero de 2006, una resina epoxi tal como una resina terminada con diglicidil éter se hace reaccionar con un ácido carboxílico tal como ácido levulínico. En los ejemplos de resinas epoxi, el alcohol polihídrico se puede seleccionar entre fenoles polihídricos, dioles alifáticos, dioles cicloalifáticos, poliéter polioles, ácidos dicarboxílicos alifáticos, y similares, obtenidos mediante la reacción del alcohol polihídrico con una epihalohidrina, por ejemplo, epíclorhidrina. En esta realización, se menciona que el producto resultante presentaba grupos hidroxilo formados por la apertura del anillo del resto oxirano. Estos grupos hidroxilo contienen átomos de hidrógeno activos y son co-reativos con los grupos isocianato contenidos en el compuesto de poliisocianato durante la formación del prepolímero y permiten que la cetona colgante se pueda polimerizar al esqueleto del prepolímero. Esta realización es diferente de la realización actual que proporciona específicamente estas moléculas funcionales de cetona o aldehído similares después de la formación del prepolímero de uretano de manera que la molécula funcional de cetona o aldehído no se incorpora necesariamente al prepolímero o polímero de uretano.

20 Los alcoholes polihídricos han sido descritos como fenoles, que incluyen pero no están limitados a bisfenol A (p,p'-dihidroxi-difenil propano), resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-dihidroxibifenilo y resinas de novolaca que contienen más de dos restos fenol unidos a través de puentes de metileno.

25 Cuando las composiciones de la invención incorporen compuesto(s) policarbonílicos no vinílicos y no poliuretánicos y/o compuestos oligoméricos de uretano policarbonílico, es deseable que el nivel de dichos compuesto(s) policarbonílicos proporcione un intervalo de 0,05 a 20 moles de grupos carbonilo por mol de grupos hidrazina (o hidrazona) presentes, de forma más deseable de 0,1 a 10 moles por mol; y preferentemente de 0,9 a 1,5 moles por mol. Los ejemplos de compuestos policarbonílicos adecuados son di- o policetonas, di- o polialdehídos, y aldocetonas tales como glioxal, 2,5-hexanodiona, dialdehído glutárico, dialdehído succínico, acetil acetona, acetoniol acetona, y éster del ácido acetonadicarboxílico.

30 La proporción de grupos funcionales carbonilo en el polímero polimerizado con radicales libres (en caso de estar presente) preferentemente es de 3 a 200 miliequivalentes por 100 g de polímero (más preferentemente de 6 a 100 miliequivalentes por 100 g de polímero).

35 Se desvela un grupo funcional cetona particular que cuelga de la cadena distinto de lo que se desvela en el documento de Estados Unidos 4.983.662 que evita tener grupos de nitrógeno básicos que desplacen el pH cerca del grupo carbonilcetona activo. En el documento de Estados Unidos 4.983.662, ejemplo 2, 4, 8, 9, y 10, los autores usaron un producto de reacción de dietanolamina y diacetonaacrilamida que produjo un nitrógeno básico (por ejemplo, en donde el nitrógeno únicamente estaba unido a los átomos adyacentes seleccionados entre carbonos alifáticos e hidrógeno y no estaba unido a un grupo carbonilo) que está a 6 átomos del grupo carbonilcetona. Puesto que la reacción de la cetona hidrazida es sensible al pH (se ve perjudicada a un pH por encima de 7 y acelerada por debajo de pH 7), se cree que es deseable bien la identificación de los grupos carbonilo que cuelgan de la cadena (por ejemplo, cetona o aldehído) que no tienen nitrógenos básicos en la molécula o al menos tienen el nitrógeno básico separado por más de 7 átomos respecto al carbonilo activo o bien posiblemente la exclusión de átomos de nitrógeno básicos en la molécula si es no polimérica o la exclusión de átomos de nitrógeno básicos en la cadena lateral si es polimérica. El término "que cuelga de la cadena" se usa como en la referencia del documento de Estados Unidos 4.982.662 y la referencia usó dihidroxiacetona en el ejemplo 1 (que no tenía un nitrógeno básico cerca). Cabe señalar que para los fines de esta solicitud, los átomos de nitrógeno unidos a los grupos carbonilo no se consideran como átomos de nitrógeno básicos no deseables puesto que tienen una menor influencia sobre el pH que el nitrógeno de aminas tales como en la reacción de dietanilamina con diacetonaacrilamida, que se protona fácilmente. El ejemplo 1 del documento de Estados Unidos 4.982.662 que usa dihidroxiacetona produjo que el carbono del grupo carbonilo fuese parte del esqueleto polimérico de uretano (donde tenía una menor movilidad para recolocarse y reaccionar con un resto hidrazina). Una función cetona que cuelga de la cadena para los fines de esta solicitud se define como un grupo funcional cetona unido en forma de molécula no polimérica o como segmento lateral a un esqueleto polimérico y en donde el grupo cetona reactivo está de 1 a 5 o 10 átomos del extremo del polímero/molécula en lugar de estar en el esqueleto polimérico o muy próximo al esqueleto polimérico. Los grupos cetona situados de esta forma tienen más movilidad para acomodarse estéricamente y reaccionar con los restos hidrazina.

60 **Moléculas/oligómeros (restos) funcionales hidrazina**

El resto funcional hidrazina preferido se refiere a una molécula u oligómeros de bajo peso molecular que tienen uno o más grupos hidrazina o hidrazona. Por grupo funcional hidrazina se quiere decir el grupo funcional de la fórmula -NHNH₂. Un grupo funcional hidrazona es un grupo derivado de dicho grupo hidrazina mediante la reacción con una monocetona o un monoaldehído que contiene al menos 2 átomos de carbono. Los restos funcionales hidrazina

también pueden ser dihidrazidas y otras polihidrazidas como se expresa a continuación en donde estas moléculas tienen el grupo -NHNH_2 especificado.

5 A pesar de que la propia hidrazina ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$) a concentraciones elevadas suscita preocupaciones acerca de la exposición de los trabajadores, las moléculas que contienen hidrazida (-NHNH_2) suponen un menor problema en cuanto a la exposición y ofrecen la oportunidad de incrementar el peso molecular y/o reticular moléculas/oligómeros/polímeros después de la coagulación de la dispersión de poliuretano/formación de la película a temperatura ambiente o cerca de temperatura ambiente. Las aminas volátiles pueden desempeñar un papel importante en las reacciones que usan restos funcionales hidrazina puesto que las aminas se usan/se pueden usar
10 en dispersiones de poliuretano para ajustar el pH hacia la zona básica antes de la coalescencia y permiten que el pH vire hacia la zona ácida puesto que el agua y las aminas volátiles se evaporan. Este viraje del pH y la evaporación del agua promueven la reacción de los grupos hidrazina con grupos cetona o aldehído disponibles (proporcionando un aumento del peso molecular y/o la reticulación).

15 Los restos funcionales hidrazina se pueden preparar a partir de restos que contienen hidrazina/hidrazida de menor peso molecular o se pueden preparar haciendo reaccionar hidrazina ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$) con mono- o poli- a) ácidos carboxílicos, b) cetonas, o c) aldehídos. Dicha reacción consistiría en la reacción de dos moléculas de hidrazina con ácido adípico para formar la dihidrazida del ácido adípico. El documento de Estados Unidos 4.983.662 expone desde la columna 17, línea 44, hasta la columna 18, línea 42, otros restos funcionales hidrazina y sus fuentes o técnicas de
20 preparación. Los ejemplos de preparaciones y uso de resto(s) funcionales hidrazina se exponen en los ejemplos 3, 4 y 5 de la misma patente.

De manera alternativa, los restos funcionales hidrazina se pueden preparar por la polimerización de monómeros que contienen vinilo para formar oligómeros o polímeros y a continuación funcionalizando dichos oligómeros o polímeros mediante la reacción de los grupos ácido, cetona, o aldehído con hidrazina. Esto se expone con mayor detalle en el documento de Estados Unidos 4.983.662 en la columna 15, línea 11, y la columna 16, línea 49. Allí se usa el término grupos hidrazinolisables colgantes para describir grupos que se pueden convertir antes o después de la polimerización en grupos hidrazina o hidrazona mediante la reacción con hidrazina ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$). En esta solicitud, el resto funcional hidrazina preferible incluye al menos un resto funcional hidrazina no polimérico (es decir, con un peso molecular medio en número inferior a 2000 g/mol (Daltons) más preferentemente inferior a 1000 g/mol (Daltons)).
25

Los polímeros funcionales de hidrazina y/o cetona poliméricos pueden estar presentes y pueden co-reaccionar con los reactivos no poliméricos, pero no son necesarias las versiones poliméricas de los restos funcionales cetona e hidrazina.
35

Los grupos adecuados para la hidrazinólisis son, por ejemplo, grupos ácido, haluro de ácido y (en particular) éster. El polímero VII puede ser un homopolímero pero más habitualmente es un copolímero de al menos dos monómeros. Los ejemplos de monómeros que proporcionan grupos hidrazinolisables que cuelgan de la cadena incluyen ácido crotonico, ácido α -cloroacrílico y en particular ácido acrílico, y cloruros de ácido o sus ésteres, y también ácido metacrílico y cloruros de ácido o sus ésteres. De forma ventajosa se usan ésteres del ácido acrílico de alcoholes de bajo peso molecular, tales como ésteres de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo o butilo secundario. Como comonómeros adicionales (que no proporcionan grupos hidrazinolisables) que se pueden usar para formar restos funcionales hidrazina se pueden utilizar, por ejemplo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo o cloruro de vinilideno; compuestos de vinilarilo tales como estireno o estirenos sustituidos. También se pueden usar olefinas polimerizables, tales como isobutileno, butadieno o 2-clorobutadieno, o compuestos heterocíclicos que contienen al menos un grupo vinilo tal como diversas vinilpiridinas.
40

Cuando se requiere un polímero u oligómero de vinilo que contiene hidrazona, los grupos hidrazina se pueden convertir en grupos hidrazona mediante la reacción del resto funcional hidrazina con una monocetona o monoaldehído saturados que contienen al menos dos átomos de carbono y preferentemente con un punto de ebullición de 30 a 200 °C. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen, por ejemplo, cetonas o aldehídos alifáticos, tal como acetona, etil metil cetona, y diisopropil cetona.
45

Un resto funcional hidrazina preferido en una realización se refiere a una molécula u oligómeros de bajo peso molecular que tienen uno o más grupos hidrazina, hidrazida, o hidrazona. Por grupo funcional hidrazina se quiere decir el grupo funcional de la fórmula -NHNH_2 . Un grupo funcional hidrazona es un grupo derivado de dicho grupo hidrazina mediante una reacción con una monocetona o un monoaldehído que contiene al menos 2 átomos de carbono. Un grupo hidrazida típico se podría formar mediante la reacción de un ácido mono- o policarboxílico con hidrazina, o mediante la reacción entre un -NCO e hidrazina. La síntesis de los resto(s) funcionales hidrazina se describirá a continuación.
50

Principios prepoliméricos de poliuretano

Los prepolímeros de poliuretano de esta invención se forman a partir de al menos un poliisocianato, al menos un compuesto que contiene hidrógenos activos y, opcionalmente, al menos un compuesto que mejora la dispersabilidad en agua.
55

(i) Poliisocianato

Los poliisocianatos adecuados tienen una media de dos o más grupos isocianato, preferentemente una media de dos a cuatro grupos isocianato por molécula y comprenden de 5 a 20 átomos de carbono (además de nitrógeno, oxígeno, e hidrógeno) e incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, y aromáticos, así como los productos de su oligomerización, usados solos o en mezclas de dos o más. Los diisocianatos son más preferidos. Los isocianatos alifáticos son preferidos cuando se prevé la exposición a luz UV.

Los ejemplos específicos de poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen α,ω -alquilen-diisocianatos que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, tales como hexametilen-1,6-diisocianato, 1,12-dodecano diisocianato, 2,2,4-trimetil-hexametilen-diisocianato, 2,4,4-trimetil-hexametilen-diisocianato, y 2-metil-1,5-pentametilen-diisocianato. Se pueden usar poliisocianatos que tengan menos de 5 átomos de carbono pero son menos preferidos debido a su alta volatilidad y toxicidad. Los poliisocianatos alifáticos preferidos incluyen hexametilen-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetil-hexametilen-diisocianato, y 2,4,4-trimetil-hexametilen-diisocianato.

Los ejemplos específicos de poliisocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen dicitlohexilmetan-diisocianato (disponible en el mercado como Desmodur™ W en Bayer Corporation), isoforon-diisocianato, 1,4-ciclohexano diisocianato, y 1,3-bis-(isocianatometil)ciclohexano. Los poliisocianatos cicloalifáticos preferidos incluyen dicitlohexilmetano diisocianato e isoforon diisocianato.

Los ejemplos específicos de poliisocianatos aralifáticos adecuados incluyen m-tetrametil xililen-diisocianato, p-tetrametil xililen-diisocianato, 1,4-xililen-diisocianato, y 1,3-xililen-diisocianato. Un poliisocianato aralifático preferido es tetrametil xililen-diisocianato.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen 4,4'-difenilmetilen-diisocianato, toluen-diisocianato, sus isómeros, naftalen-diisocianato, sus formas oligoméricas. Un poliisocianato aromático preferido es toluen-diisocianato.

(ii) Compuestos que contienen hidrógenos activos

Como compuesto que contiene hidrógenos activos en esta invención se puede usar cualquier compuesto que proporcione una fuente de hidrógenos activos para la reacción con los grupos isocianato mediante la siguiente reacción: $\text{-NCO} + \text{H-X} \rightarrow \text{-NH-C(=O)-X}$. Los ejemplos incluyen pero no están limitados a polioles, politioles y poliaminas.

"Poliol" en este contexto significa cualquier producto que tenga una media de dos o más grupos hidroxilo por molécula. Los ejemplos incluyen productos de bajo peso molecular denominados "extensores" con un peso molecular medio en número inferior a 500 g/mol (Daltons) tal como polioles alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, en particular dioles, que tienen 2-20 átomos de carbono, más habitualmente 2-10 átomos de carbono, así como "macroglicoles", es decir, polioles poliméricos que tienen un peso molecular medio de al menos 500 g/mol (Daltons), más habitualmente de 1000-10.000 g/mol (Daltons), o incluso de 1000-6000 g/mol (Daltons). Los ejemplos de dichos macroglicoles incluyen poliéster polioles que incluyen alquidos, poliéter polioles, policarbonato polioles, polihidroxi poliésteramidas, policaprolactonas que contienen hidroxilo, polímeros acrílicos que contienen hidroxilo, epóxidos que contienen hidroxilo, polihidroxi policarbonatos, polihidroxi poliacetales, polihidroxi politioéteres, polisiloxano polioles, polisiloxano polioles etoxilados, polibutadieno polioles y polibutadieno polioles hidrogenados, poliisobutileno polioles, poliacrilato polioles, poliésteres y poliéteres halogenados, y sus mezclas. Se prefieren los poliéster polioles, poliéter polioles, policarbonato polioles, polisiloxano polioles, y polisiloxano polioles etoxilados.

Los poliéster polioles normalmente son los productos de esterificación preparados mediante la reacción de ácidos policarboxílicos orgánicos o sus anhídridos con un exceso estequiométrico de un diol o dioles. Los ejemplos de polioles adecuados para su uso en la reacción incluyen poli(glicol adipato)s, poli(etilen tereftalato) polioles, policaprolactona polioles, alquido polioles, polioles ortoftálicos, polioles sulfonados y fosfonados, y sus mezclas.

Los dioles usados en la preparación de los poliéster polioles incluyen alquilenglicoles, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicoles, 1,2-, 1,3-, 1,4-, y 2,3-butilenglicoles, hexanodioles, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, y otros glicoles tales como bisfenol A, ciclohexanodiol, ciclohexano dimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol, polibutilenglicol, dimerato diol, bisfenoles hidroxilados, poliéter glicoles, dioles halogenados, y sus mezclas. Los dioles preferidos incluyen etilenglicol, dietilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, y neopentilglicol.

Los ácidos carboxílicos adecuados usados en la preparación de los poliéster polioles incluyen ácidos dicarboxílicos y ácidos tricarboxílicos y anhídridos, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, anhídrido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido cloréndico, ácido 1,2,4-butano-tricarboxílico, ácido ftálico, los isómeros del ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos tales como ácido oleico, y sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos preferidos usados en la

preparación de poliéster polioles incluyen ácidos dibásicos alifáticos y/o aromáticos.

5 Polioles particularmente interesantes son los poliéster dioles, es decir, cualquier compuesto que contenga el grupo -C(=O)-O-. Los ejemplos incluyen poli(butanodiol adipato), caprolactonas, polioles que contienen ácidos, poliésteres preparados a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico tales como poliéster de hexano adipato isoftalato, poliéster dioles del ácido hexanodiol neopentilglicol adípico, por ejemplo, Piothane 67-3000 HAI, Piothane 67-500 HAI, Piothane 67-3000 HNA (Panolam Industries) y Piothane 67-1000 HNA; así como poliéster dioles de propilenglicol anhídrido maleico y ácido adípico, por ejemplo, Piothane 50-1000 PMA; y poliéster dioles del ácido hexanodiol neopentilglicol fumárico, por ejemplo, Piothane 67-500 HNF. Otros poliéster dioles preferidos incluyen Rucoflex™ S1015-35, S1040-35, y S-1040-110 (Bayer Corporation).

15 Los poliéster dioles que se pueden usar como compuestos que contienen hidrógenos activos de acuerdo con la presente invención contienen el grupo -C-O-C-. Se pueden obtener de forma conocida mediante la reacción de (A) los compuestos de partida que contienen los átomos de hidrógeno reactivos, tal como agua o los dioles expuestos para la preparación de los poliéster polioles, y (B) óxidos de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, tetrahidrofurano, epiclohidrina, y sus mezclas. Los poliésteres preferidos incluyen poli(propilenglicol), politetrahidrofurano, y copolímeros de poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol).

20 Los policarbonato polioles incluyen aquellos que contienen el grupo -O-C(=O)-O-. Se pueden obtener, por ejemplo, a partir de la reacción de (A) dioles tales como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, y similares, y sus mezclas con (B) diarilcarbonatos tales como difenilcarbonato o fosgeno. También se pueden usar policarbonato polioles alifáticos y cicloalifáticos.

25 Los polihidroxi poliacetales útiles incluyen los compuestos que se pueden preparar a partir de la reacción de (A) aldehídos, tal como formaldehído y (B) glicoles tal como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano etoxilado, y 1,6-hexanodiol. Los poliacetales también se pueden preparar mediante la polimerización de acetales cíclicos.

30 En lugar de o además de un polioli, para preparar el prepolímero también se pueden usar otros compuestos. Los ejemplos incluyen poliaminas, poliesteramidas y poliamidas, tales como los condensados predominantemente lineales obtenidos a partir de la reacción de (A) ácidos carboxílicos polibásicos saturados o insaturados o sus anhídridos, y (B) aminoalcoholes, diaminas, poliaminas polivalentes, saturados o insaturados, y sus mezclas.

35 Las diaminas y poliaminas se encuentran entre los compuestos preferidos útiles en la preparación de las poliesteramidas y poliamidas anteriormente mencionadas. Las diaminas y poliaminas adecuadas incluyen 1,2-diaminoetano, 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 1,12-diaminododecano, 2-aminoetanol, 2-[(2-aminoetil)amino]-etanol, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforon diamina o IPDA), bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-propilendiamina, hidrazina, urea, hidrazidas de aminoácidos, hidrazidas de ácidos semicarbazidocarboxílicos, bis-hidrazidas y bis-semicarbazidas, dietilén triamina, trietilen tetramina, tetraetilen pentamina, pentaetilen hexamina, N,N,N-tris-(2-aminoetil)amina, N-(2-piperazinoetil)-etilen diamina, N,N'-bis-(2-aminoetil)-piperazina, N,N,N'-tris-(2-aminoetil)etilen diamina, N-[N-(2-aminoetil)-2-amino-etil]-N'-(2-aminoetil)-piperazina, N-(2-aminoetil)-N'-(2-piperazinoetil)-etilen diamina, N,N-bis-(2-aminoetil)-N-(2-piperazinoetil)amina, N,N-bis-(2-piperazinoetil)-amina, polietilen iminas, iminobispropilamina, guanidina, melamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propano diamina, 3,3'-diaminobencidina, 2,4,6-triaminopirimidina, polioxipropilén aminas, tetrapropilénpentamina, tripropiléntetramina, N,N-bis-(6-aminoheptil)amina, N,N'-bis-(3-aminopropil)etilen diamina, y 2,4-bis-(4'-aminobencil)-anilina, y sus mezclas. Las diaminas y poliaminas preferidas incluyen 1-amino-3-aminometil-3,5,5-tri-metil-ciclohexano (isoforon diamina o IPDA), bis-(4-aminociclohexil)-m-etano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, etilen diamina, dietilén triamina, trietilen tetramina, tetraetilen pentamina, y pentaetilen hexamina, y sus mezclas. Otras diaminas y poliaminas adecuadas incluyen Jeffamine™ D-2000 y D-4000, que son polipropilenglicoles terminados con amina, que difieren únicamente en el peso molecular, y que están disponibles en Huntsman Chemical Company.

55 Como agentes de ramificación de uretano se pueden usar alquilen polioles de bajo peso molecular (por ejemplo, glicerol, y trimetilolpropano). La ramificación puede proporcionar propiedades beneficiosas a un polímero de uretano y puede proporcionar grupos terminales (reactivos) funcionales adicionales (en general por encima de 2 puesto que uno va de un oligómero lineal a un oligómero o polímero ramificado) para cada prepolímero o polímero de uretano.

60 (iii) Compuestos que mejoran la dispersabilidad en agua

Los poliuretanos por lo general son hidrófobos y no dispersables en agua. De acuerdo con una realización de la invención, por tanto, opcionalmente se incluye al menos un compuesto que mejora la dispersabilidad en agua (es decir, monómero), que tiene al menos un grupo hidrófilo (por ejemplo, poli(óxido de etileno)) iónico o potencialmente iónico en el prepolímero de poliuretano para ayudar a la dispersión en agua del prepolímero de poliuretano así como la del poliuretano de cadena extendida preparado a partir de él, mejorando así la estabilidad de las dispersiones preparadas de esta forma. Normalmente, esto se realiza incorporando un compuesto que porta al menos un grupo

hidrófilo o un grupo que se puede convertir en hidrófilo (por ejemplo, mediante modificaciones químicas tales como neutralización) en la cadena polimérica. Estos compuestos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o bipolar o sus combinaciones. Por ejemplo, al prepolímero se le pueden incorporar grupos aniónicos tales como grupos ácido carboxílico en forma inactiva y posteriormente se pueden activar mediante un compuesto formador de sales, tal como una amina terciaria definida con mayor profundidad a continuación, con el fin de crear un prepolímero que tiene un índice ácido de 1 a 60, normalmente de 1 a 40, o incluso de 10 a 35 o de 12 a 30 o de 14 a 25. En el esqueleto del prepolímero también se pueden hacer reaccionar otros compuestos que mejoran la dispersabilidad en agua a través de las uniones uretano o las uniones urea, incluyendo el óxido de etileno hidrófilo lateral o terminal o unidades ureido.

Los compuestos que mejoran la dispersabilidad en agua de interés particular son aquellos que pueden incorporar grupos carboxilo al prepolímero. Normalmente, proceden de ácidos hidroxicarboxílicos que tienen la fórmula general $(HO)_xQ(COOH)_y$, en la que Q es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son de 1 a 3. Los ejemplos de dichos ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido dimetilopropanoico (DMPA), ácido dimetilol butanoico (DMBA), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido dihidroximálico, ácido dihidroxitartárico y sus mezclas. Los ácidos hidroxicarboxílicos son más preferidos, con el ácido dimetilopropanoico (DMPA) que es el más preferido.

Los compuestos que mejoran la dispersabilidad en agua pueden incluir componentes poliol poliméricos reactivos que contienen grupos aniónicos colgantes que se pueden polimerizar al esqueleto del prepolímero para conferir características de dispersión en agua al poliuretano después de la extensión de la cadena. El término poliol polimérico aniónico funcional incluye poliéster polioles aniónicos, poliéter polioles aniónicos, y policarbonato polioles aniónicos. Estos polioles incluyen restos que contienen átomos de hidrógeno activos. Dichos polioles que contienen grupos aniónicos se describen en la patente de Estados Unidos nº 5.334.690.

Otro grupo de compuestos que mejoran la dispersabilidad en agua de interés particular son monómeros hidrófilos de cadena lateral. Algunos ejemplos incluyen polímeros y copolímeros de óxido de alquileo en los que los grupos óxido de alquileo tienen entre 2 y 10 átomos de carbono como se muestra, por ejemplo, en la solicitud de patente publicada de Estados Unidos nº 2003 0195293.

Otros compuestos adecuados que mejoran la dispersabilidad en agua incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido sulfoisofáltico (este componente preferentemente se incorpora como parte de un poliéster), un polietilenglicol, y sus mezclas.

(iv) Compuestos que tienen al menos un grupo funcional reticulable

Los compuestos que tienen al menos un grupo funcional reticulable también se pueden incorporar a los prepolímeros de poliuretano de la presente invención, si así se desea. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen aquellos que tienen grupos auto- carboxilo, carbonilo, amina, hidroxilo, epoxi, acetoacetoxi, urea-formaldehído oxidativos, que se reticulan por oxidación, grupos etilénicamente insaturados opcionalmente con activación UV, grupos olefinicos e hidrazida, isocianatos bloqueados, y mezclas de dichos grupos y los mismos grupos en sus formas protegidas (de forma que la reticulación se puede retrasar hasta que la composición se encuentre en su aplicación (por ejemplo, aplicada a un sustrato) y se haya producido la coalescencia de las partículas) que se pueden revertir a sus grupos originales de los que proceden (para su reticulación en el momento deseado).

Otros compuestos adecuados que proporcionan capacidad de reticulación incluyen el ácido tioglicólico, y el ácido 2,6-dihidroxibenzoico, y sus mezclas.

(v) Catalizadores

El prepolímero se puede formar sin el uso de un catalizador, si así se desea, pero en algunos casos puede ser preferible el uso de un catalizador. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen octanoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, y compuestos de amina terciaria tales como trietilamina y bis-(dimetilaminoetil) éter, compuestos de morfolina tales como β,β -dimorfolino dietiléter, carboxilatos de bismuto carboxilatos de cinc y bismuto, cloruro de hierro (III), octoato de potasio, acetato de potasio, y DABCO® (diazabicyclo[2.2.2]octano), de Air Products.

Un catalizador preferido es una mezcla del ácido 2-etilhexanoico y octoato de estaño, por ejemplo, FASCAT® 2003 de Elf Atochem North America.

(vi) Proporciones de los principios

Normalmente, el prepolímero producido en la presente invención será isocianato terminal. Para este fin, la relación de isocianato a hidrógeno activo en el prepolímero normalmente oscila entre 1,3/1 y 2,5/1, en una realización entre 1,5/1 y 2,1/1, y en otra realización entre 1,7/1 y 2/1.

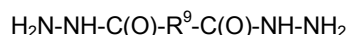
La cantidad típica del compuesto que mejora la dispersabilidad en agua en el prepolímero será de hasta el 50 % en peso, más habitualmente entre el 2 % en peso y el 30 % en peso, y más en particular entre el 2 % en peso y el 10 % en peso en base al peso total del prepolímero.

5 La cantidad de compuestos opcionales que tienen grupos funcionales reticulables en el prepolímero normalmente será de hasta 1 miliequivalente, preferentemente entre 0,05 y 1 miliequivalente, y más preferentemente entre 0,1 y 0,8 miliequivalentes por gramo de poliuretano final en peso seco. En una realización la composición estará sustancialmente libre de aceites vegetales insaturados, descritos en el documento WO 2006/047746 como aceites modificados con polioles en los párrafos 0016 a 0025. Sustancialmente libre puede significar menos del 5 % en peso, de manera deseable menos del 1 % en peso, y preferentemente menos del 0,1 o del 0,01 % en peso en base al peso de los componentes de formación de la película (es decir, dispersión de menos agua y disolventes orgánicos fácilmente volátiles).

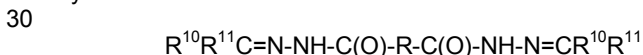
10 La cantidad usada de catalizador para formar el prepolímero normalmente estará entre 5 y 200 partes por millón del peso total de los reactivos de prepolímero.

El polímero(s) de poliuretano y la molécula funcional cetona y el resto funcional hidrazina de la composición de la invención se pueden combinar mediante cualquier técnica adecuada.

20 Cuando las composiciones de la invención incorporen compuesto(s) de polihidrazina no vinílica y no poliuretánica (o polihidrazona) y/o compuesto(s) de uretano polihidrazina (o polihidrazona) oligomérica, el nivel de dichos compuesto(s) de polihidrazina (o polihidrazona) en una realización es aquel que proporciona un intervalo de 0,05 a 20 moles de grupos hidrazina (o hidrazona) presentes por mol de grupos carbonilo presentes, en otra realización de 0,1 a 10 moles por mol, y en otra realización de 0,67 a 1,11 moles por mol. Los ejemplos de dichos compuestos de polihidrazina (o polihidrazona) adecuados incluyen bishidrazidas de ácidos dicarboxílicos con la fórmula



y bishidrazonas de ácidos dicarboxílicos con la fórmula



30 en la que R^9 es un enlace covalente o un polialquileo (preferentemente polimetileno) o un grupo alicíclico que tiene entre 1 y 34 átomos de carbono y un anillo aromático divalente, y R^{10} y R^{11} se seleccionan del grupo que consiste en H y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ y grupos alicíclicos. Los ejemplos de dihidrazidas adecuadas incluyen dihidrazida del ácido oxálico, dihidrazida del ácido malónico, dihidrazida del ácido succínico, dihidrazida del ácido glutárico, dihidrazida del ácido adípico, bis-hidrazida del ácido ciclohexano dicarboxílico, bis-hidrazida del ácido azelaico, y dihidrazida del ácido sebáico. Otros compuestos adecuados se exponen en el documento de Estados Unidos 4.983.662 desde la columna 18, línea 3 hasta la columna 18, línea 42.

40 Las composiciones de la invención opcionalmente pueden contener de 0,0002 a 0,02 moles por mol de grupo(s) hidrazina de un ion metálico pesado. Éste se puede añadir en forma de sales metálicas adecuadas solubles en agua, en particular cloruros, sulfatos, complejos de hidrazidas metálicas, y acetatos. Las sales solubles en agua adecuadas de metales pesados son, en particular, las de Cu, Zn, Fe, Cr, Mn, Pb, V, Co y Ni.

Preparación del prepolímero

50 Las dispersiones acuosas de partículas de la composición de poliuretano se preparan de acuerdo con esta invención mediante la formación de una mezcla del prepolímero de poliuretano con una molécula de policetona y la dispersión de esta mezcla en un medio acuoso.

Normalmente, la formación del prepolímero se realizará mediante polimerización en masa o en solución de los principios del prepolímero. Así, los principios que forman el prepolímero, por ejemplo, los poliisocianato(s), los compuesto(s) que contienen hidrógenos activos y/o los compuesto(s) que mejoran la dispersabilidad en agua, se combinan para formar el prepolímero. De manera alternativa, las moléculas/oligómeros funcionales cetona se pueden combinar con el prepolímero en cualquier momento durante la formación del prepolímero, es decir, en cualquier momento durante la reacción de polimerización en masa/en solución o posteriormente durante el proceso de formación de la dispersión. También se pueden combinar nanopartículas de molécula(s)/oligómero(s) funcionales cetona con el prepolímero después de que la polimerización se haya completado sustancialmente o incluso totalmente, si así se desea.

60 La polimerización en masa y en solución son técnicas muy conocidas y se describen, por ejemplo, en "Bulk Polymerization," Vol. 2, pp. 500-514, y "Solution Polymerization," Vol. 15, pp. 402-418, Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, © 1989, John Wiley & Sons, Nueva York. Véase también, "Initiators," Vol. 13, pp. 355-373, Kirk-Othmer, Enciclopedia of Chemical Technology, © 1981, John Wiley & Sons, Nueva York.

En una realización, las molécula(s)/oligómero(s) funcionales cetona se deben combinar con el prepolímero y/o sus reactivos de manera que se forme una mezcla o mixtura, preferentemente una mezcla íntima, de la masa del prepolímero y de las molécula(s)/oligómero(s) funcionales cetona cuando la mezcla se dispersa en agua. En otra realización, las molécula(s)/oligómero(s) funcionales cetona se pueden añadir por separado a la dispersión.

5

Dispersión en un medio acuoso

Una vez que se haya formado la mezcla de prepolímero de poliuretano, se dispersa en un medio acuoso para formar una dispersión de la mezcla. Si las molécula(s)/oligómero(s) funcionales cetona se combinan con el prepolímero mientras está en forma de masa oleófila continua en lugar de partículas o gotas discretas en agua, las partículas dispersas que se forman están compuestas de una mezcla íntima de las molécula(s)/oligómero(s) funcionales cetona y el prepolímero.

10

La dispersión del prepolímero en medio acuoso se puede realizar mediante cualquier técnica convencional, de la misma forma que se dispersan en agua otros prepolímeros de poliuretano preparados mediante polimerización en masa o en solución. Normalmente, esto se realizará mediante la combinación de la mezcla del prepolímero con agua en mezcla. Cuando se emplea la polimerización del disolvente, opcionalmente el disolvente y otros componentes volátiles se pueden destilar de la dispersión final, si así se desea. En esta fase o posteriormente se puede añadir un extensor de la cadena y/o el resto funcional hidrazina para reaccionar con el grupo cetona.

15

20

En una realización de la invención, cuando el prepolímero incluye suficiente compuesto que mejora la dispersabilidad en agua para formar una dispersión estable sin emulsionantes (tensioactivos) añadidos, la dispersión se puede preparar sin dichos compuestos, es decir, sustancialmente libre de tensioactivos, si así se desea. La ventaja de este enfoque es que los recubrimientos u otros productos preparados a partir del poliuretano presentan una menor sensibilidad al agua, una mejor formación de película, menos espumación y un menor crecimiento de mohos, bacterias, etc.

25

Neutralización del prepolímero

En aquellos casos en los que el prepolímero incluya compuestos que mejoran la dispersabilidad en agua que producen grupos carboxilo colgantes, estos grupos carboxilo se pueden convertir en aniones carboxilato para mejorar la dispersabilidad del prepolímero en agua.

30

Los agentes de neutralización adecuados para este fin incluyen aminas terciarias, hidróxidos metálicos, hidróxido de amonio, fosfinas, y otros agentes muy conocidos por los expertos en la materia. Las aminas terciarias y el hidróxido de amonio son preferidos, tales como trietilamina (TEA), dimetil etanolamina (DMEA), N-metilmorfolina, y sus mezclas. Se admite que se pueden usar aminas primarias o secundarias en lugar de las aminas terciarias, si están suficientemente impedidas para evitar interferencias con el proceso de extensión de la cadena.

35

Extensión de la cadena

Las dispersiones de la composición de poliuretano en agua producidas como se ha descrito anteriormente se pueden usar tal cual, si así se desea. De manera alternativa, se puede extender su cadena para convertir los prepolímeros en las partículas de compuesto a poliuretanos más complejos.

45

Como extensor de la cadena, es adecuado al menos uno de agua, poliamina orgánica o inorgánica que tiene una media de 2 o más grupos amina primarios y/o secundarios, polioles funcionales amina, ureas, o sus combinaciones para su uso en esta invención. Las aminas orgánicas adecuadas para su uso como extensor de la cadena incluyen dietilentriamina (DETA), etilendiamina (EDA), m-xililendiamina (MXDA), aminoetil etanolamina (AEEA), 2-metilpentano diamina, y sus mezclas. Para la práctica de esta invención también son adecuados la propilendiamina, butileno diamina, hexametilendiamina, ciclohexilendiamina, fenilendiamina, tolileno diamina, 3,3-dicloro bencideno, 4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina), 3,3-dicloro-4,4-diamino difenilmetano, aminas primarias y/o secundarias sulfonadas, y sus mezclas. Las aminas orgánicas adecuadas incluyen hidrazina, hidrazinas sustituidas, y productos de reacción de hidrazina, y sus mezclas. Las ureas adecuadas incluyen urea y sus derivados, y sus mezclas. La hidrazina es la más preferida o hidrazina combinada con otros extensores, preferentemente aquellos solubles en agua tales como etilendiamina y más preferentemente se usa en forma de solución en agua. La cantidad de extensor de la cadena, que se puede añadir antes o después de la dispersión, normalmente oscila entre 0,5 y 1,1 equivalentes en base a los equivalentes disponibles de isocianato.

50

55

Principios y características adicionales

Los prepolímeros de poliuretano, los poliuretanos producto obtenidos a partir de ellos, y las dispersiones acuosas de la composición del prepolímero acuoso de la presente invención como se ha descrito anteriormente se pueden preparar con diversos principios y características adicionales de acuerdo con la tecnología conocida del poliuretano. Sus ejemplos incluyen:

65

(i) Ramificación del polímero

La ramificación del producto polimérico definitivo, así como del prepolímero, se puede llevar a cabo para ayudar en la resistencia a la tracción y mejorar la resistencia a la fluencia – es decir, la recuperación hasta o cerca de su longitud original después de estirar. En este aspecto, véase la solicitud de patente publicada de Estados Unidos nº 2003/0195293.

(ii) Compuestos que contienen hidrógenos activos monofuncionales

Los prepolímeros de esta invención también se pueden preparar con compuestos que contienen hidrógenos activos monofuncionales para mejorar la dispersabilidad del prepolímero en medio acuoso y conferir otras propiedades útiles, por ejemplo, capacidad de reticulación, así como para ajustar la morfología y reología del polímero cuando se recubre sobre un sustrato, como también se describe en la solicitud de patente publicada de Estados Unidos nº 2003/0195293 anteriormente mencionada.

(iii) Plastificantes

Los prepolímeros de poliuretano y los productos de poliuretano definitivos de esta invención se pueden preparar en presencia de un plastificante. El plastificante se puede añadir en cualquier momento durante la preparación o dispersión del prepolímero o al poliuretano durante o después de su fabricación. Se pueden seleccionar plastificantes muy conocidos en la técnica para su uso en esta invención de acuerdo con parámetros tales como la compatibilidad con el poliuretano particular y las propiedades deseadas de la composición final. Véase, por ejemplo, el documento WO 02/08327 A1, así como la solicitud de patente publicada de Estados Unidos nº 2003/0195293 anteriormente mencionada.

(iv) Otros aditivos para la preparación de dispersiones

Para ayudar en la preparación de las dispersiones de esta invención se pueden usar otros aditivos muy conocidos por los expertos en la materia. Dichos aditivos incluyen estabilizantes, desespumantes, antioxidantes (por ejemplo, Irganox 1010), absorbentes de luz UV, carbodiimidas, activantes, agentes de curación, estabilizantes tales como carbodiimida, colorantes, pigmentos, agentes de neutralización, espesantes, plastificantes reactivos y no reactivos, agentes de coalescencia tales como di(propilenglicol) metiléter (DPM), ceras, agentes de deslizamiento y de liberación, agentes antimicrobianos, tensioactivos tales como Pluronic™ F68-LF e IGEPAL™ CO630 y tensioactivos de silicona, metales, coalescentes, sales, aditivos retardantes de la llama (por ejemplo, óxido de antimonio), y antiozonantes. Opcionalmente se pueden añadir según sea apropiado antes y/o durante el procesamiento de las dispersiones de esta invención a los productos finales, como es bien sabido por los expertos en la materia. También se pueden usar aditivos según sea apropiado con el fin de preparar artículos o tratar otros productos (tales como mediante impregnación, saturación, pulverización, recubrimiento). Las dispersiones de esta invención normalmente tienen unos sólidos totales de al menos el 20 % en peso, preferentemente de al menos el 25 % en peso y más preferentemente de al menos el 30 % en peso.

(v) Mezclas con otros polímeros y dispersiones poliméricas

Las dispersiones de esta invención se pueden combinar con polímeros comerciales y dispersiones poliméricas mediante métodos conocidos por los expertos en la materia. Dichos polímeros y dispersiones incluyen aquellos descritos en la publicación WIPO WO 02/02657 A2, patente de Estados Unidos nº 4.920.176, patente de Estados Unidos nº 4.292.420, patente de Estados Unidos nº 6.020.438, patente de Estados Unidos nº 6.017.997 y un artículo de revisión de D. P. Tate y T. W. Bethea, Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 2, p.537.

De forma similar, las dispersiones de esta invención se pueden formar al dispersar la mezcla prepolimérica en una dispersión acuosa formada previamente de otro polímero o polímeros y/o nanopartículas. En otras palabras, el medio acuoso en el que se dispersa la mezcla prepolimérica de acuerdo con la presente invención puede ser una dispersión acuosa formada previamente de otro polímero o polímeros que incluyen aquellos preparados mediante técnicas de polimerización en emulsión y suspensión y/o nanopartículas (o viceversa, en donde se dispersaría otro uretano en la dispersión de uretano de la invención).

(vi) Híbridos con otros polímeros

Las dispersiones acuosas de esta invención también se pueden usar como polímeros de siembra para formar híbridos de poliuretanos con otros polímeros. Esto se puede llevar a cabo al formar las dispersiones acuosas del compuesto de poliuretano de la manera descrita anteriormente y a continuación polimerizando monómeros adicionales mediante polimerización en emulsión o suspensión en presencia de estas dispersiones, es decir, con las dispersiones de la invención que se mezclan con los monómeros adicionales antes de que se haya completado la polimerización. Se pueden preparar híbridos de poliuretanos y acrílicos para aprovecharse de este enfoque.

Otra forma más de preparar polímeros híbridos de acuerdo con la presente invención es incluir monómeros etilénicamente insaturados en el sistema de reacción del prepolímero de poliuretano y provocar que estos monómeros polimericen cuando el prepolímero se dispersa en el medio acuoso, o posteriormente. En este enfoque, los monómeros etilénicamente insaturados actúan como diluyente durante la formación del prepolímero. En el medio acuoso, estos monómeros etilénicamente insaturados se pueden polimerizar hasta su completamiento con o sin monómeros adicionales añadidos. También se pueden preparar híbridos de poliuretanos y acrílicos para aprovecharse de este enfoque.

Esta tecnología se enseña en la patente de Estados Unidos 4.644.030; patente de Estados Unidos 4.730.021; patente de Estados Unidos 5.137.961; y patente de Estados Unidos 5.371.133. Otro híbrido de uretano-acrílico con frecuencia es conocido como aleación sintética de uretano-acrílico en donde un polímero de uretano se dispersa en una dispersión o emulsión de polímero de base acuosa. Esto se enseña en el documento WO 98/38249 y en la patente de Estados Unidos 6.022.925.

Otra técnica consiste en dispersar un prepolímero de isocianato en una dispersión polimérica polietilénica de base acuosa como se enseña en el documento WO 98/38249.

(vii) Composiciones de poliuretano de base acuosa curables mediante energía

Ya se sabe que las composiciones híbridas y de poliuretano de base acuosa que se pueden curar mediante la aplicación de energía (radiación UV e IR y/o haces de electrones) se pueden preparar mediante la protección terminal del poliuretano con ésteres (met)acrílicos y otros monómeros etilénicamente insaturados. Esta tecnología se puede aplicar a esta invención para proporcionar recubrimientos de poliuretano de base acuosa curables mediante energía.

Métodos de preparación alternativos

Anteriormente se ha descrito una forma típica en la que se pueden preparar las dispersiones de la presente invención, es decir, mediante la formación de una mezcla de prepolímero en ausencia sustancial de agua y a continuación la dispersión de la mezcla en un medio acuoso con agitación. También se pueden usar otras formas conocidas de preparación de dispersiones acuosas de poliuretano para preparar las dispersiones de esta invención. Sus ejemplos son

(i) Mezcla por cizallamiento

Dispersión del prepolímero mediante fuerzas de cizallamiento con emulsionantes (emulsionantes externos, tales como tensioactivos, o emulsionantes internos que tienen grupos no iónicos, aniónicos, catiónicos y/o bipolares como parte o que cuelgan del esqueleto de poliuretano, y/o como grupos terminales sobre el esqueleto de poliuretano)

(ii) Proceso con acetona

Se forma un prepolímero con o sin la presencia de acetona, MEK, y/u otros disolventes polares que no son reactivos y se destilan fácilmente. El prepolímero se diluye adicionalmente en dichos disolventes según sea necesario, y opcionalmente se extiende su cadena con un compuesto que contiene hidrógenos activos. Se añade agua al poliuretano (opcionalmente con la cadena extendida o durante la extensión de la cadena para controlar la viscosidad), y los disolventes se eliminan por destilación. Una variación de este proceso sería extender la cadena del polímero después de su dispersión en agua o en el extensor de la cadena que contiene agua.

(iii) Proceso de dispersión en estado fundido

Se forma un prepolímero terminado con isocianato, y a continuación se hace reaccionar con un exceso de amoníaco o urea para formar un oligómero de bajo peso molecular que tiene grupos terminales urea o biuret. Este oligómero se dispersa en agua y se extiende su cadena mediante metilolación de los grupos biuret con formaldehído.

(iv) Procesos con ketazina y ketimina

Las hidrazinas o diaminas se hacen reaccionar con cetonas para formar ketazinas o ketiminas. Estas se añaden a un prepolímero, y permanecen inertes al isocianato. A medida que el prepolímero se dispersa en agua, se libera la hidrazina o diamina, y se produce la extensión de la cadena a medida que tiene lugar la dispersión.

(v) Polimerización en un proceso continuo

Se forma un prepolímero isocianato terminal. Este prepolímero se bombea a través de cabezal(es) de mezcla de alto cizallamiento y se dispersa en agua y a continuación se extiende la cadena en dichos cabezal(es) de mezcla, o se dispersa y se extiende la cadena simultáneamente en dichos cabezal(es) de mezcla. Esto se lleva a cabo mediante múltiples corrientes que constan de prepolímero (o prepolímero neutralizado), agente de neutralización opcional,

agua, y extensor de la cadena y/o tensioactivo opcionales.

(vi) Proceso de alimentación inverso

- 5 El agua y los agente(s) de neutralización opcionales y/o las amina(s) extensoras se cargan en el prepolímero con agitación. El prepolímero se puede neutralizar antes de que se añada el agua y/o los extensores de la cadena diamina.

Aplicaciones

- 10 Las molécula(s)/oligómero(s) funcionales cetona pueden conferir diversas propiedades útiles a los polímeros incluyendo una mejor formación de la película debido a más componentes de bajo peso molecular que mejoran la fluidez, mayor densidad de reticulación (mejora de la resistencia al desgaste y al rayado, propiedades de barrera, retardo de la llama, resistencia química y a las manchas, mayor resistencia a la tracción, estabilidad frente a la luz UV, autoensamblaje, etc.

- 15 Las dispersiones acuosas de partículas de compuesto de poliuretano de la presente invención, tanto en forma de prepolímero como de cadena extendida, son útiles para preparar recubrimientos, adhesivos, y películas para sustratos porosos y no porosos tales como papeles, materiales no entretejidos, textiles, cuero, madera, cemento, mampostería, metales con o sin imprimación, plásticos (por ejemplo, polipropileno, poliéster, poliuretano), revestimientos y otros materiales de construcción, fibra de vidrio, artículos poliméricos, equipos para protección personal (tales como prendas de protección frente a materiales peligrosos, incluyendo mascarillas, cortinas y batas médicas, y equipos de protección de bomberos). Las aplicaciones incluyen papeles y artículos no entretejidos; materiales fibrosos; películas, láminas, materiales compuestos y otros artículos; tintas y aglutinantes de impresión; floculantes y otros adhesivos; y productos para el cuidado personal, tales como productos para el cuidado de la piel, el cuidado del cabello y el cuidado de las uñas; aplicaciones para el ganado y semillas. Una realización preferida es el uso como un recubrimiento interior o exterior resistente al desgaste y al rayado, tales como recubrimientos plásticos para vehículos y/o electrónica de consumo y/o recubrimientos para suelos de madera. Como composiciones de recubrimiento, pueden ser aplicadas por los consumidores o por los profesionales mediante cualquier método convencional que incluye el cepillado, la inmersión, el recubrimiento por flujo, y la pulverización.

- 20 Con las composiciones de esta invención se puede recubrir, impregnar o tratar de otra forma cualquier material fibroso mediante métodos muy conocidos por los expertos en la materia, incluyendo alfombras y textiles usados en ropa, tapicería, tiendas de campaña, y toldos. Los textiles adecuados incluyen tejidos, hilos, y mezclas, ya sean entretejidos, no entretejidos, o tricotados, y naturales, sintéticos, o regenerados. Los ejemplos de textiles adecuados incluyen acetato de celulosa, acrílicos, lana, algodón, yute, lino, poliésteres, poliamidas, y celulosa regenerada (rayón).

- 25 Las composiciones de esta invención se pueden usar como adhesivos o para aumentar o suplementar tipos de adhesivos muy conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, se pueden conseguir propiedades adhesivas particulares al variar el tipo y la cantidad de isocianato(s); el tipo, la cantidad, y el peso molecular de poli(ol(es)); y la cantidad de unidades de cadena lateral de poli(óxido de alquileo).

- 30 Además, se pueden aplicar los principios de la presente invención a otras tecnologías para la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano. Por ejemplo, esta invención se puede aplicar a la técnica de preparación de dispersiones plastificadas de poliuretano descritas en la patente de Estados Unidos nº 6.576.702 al añadir plastificantes a los prepolímeros de poliuretano descritos en esa patente antes de que se dispersen en medio acuoso. De forma similar, esta invención se puede aplicar a la técnica para la preparación de dispersiones transpirables de poliuretano (es decir, dispersiones que forman capas de poliuretanos transpirables) descritas en la solicitud de patente publicada de Estados Unidos nº 2003/195293, así como a la técnica para la fabricación de dispersiones de poliuretano Core-Shell descritas en la solicitud de patente publicada de Estados Unidos nº 2005/0004306.

Ejemplos

- 35 Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar esta invención:

Ejemplo 1: Síntesis de oligómero de policetona

- 40 Se preparó un oligómero funcional de policetona al combinar los elementos 1-3 de los principios siguientes en un matraz de cuatro bocas equipado con un termómetro, un agitador suspendido y una entrada de nitrógeno gaseoso. Con agitación y en atmósfera de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se incrementó de 110 °C a 114 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. A continuación la temperatura se incrementó hasta 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante cuatro horas o hasta que el índice ácido fue de <1,0 (mg/g). El material final era transparente con un matiz verde esmeralda y una viscosidad de ~3,80 mPa·s (cps) a 70 °C a un índice de acidez de 0,7 mg/g.

Elemento N°	Material	Partes en peso
1	Aceite de linaza epoxidado (Plasthall ELO)	270,0
2	Ácido levulínico	123,4
3	Hycat 2000 (catalizador de Cr ³⁺ activado)	1,9

Ejemplo 2: Dispersión de poliuretano que contiene oligómero de policetona:

5 Se preparó un prepolímero al combinar los elementos 1-3 de los principios siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador suspendido y una entrada de gas. La reacción siguiente se llevó a cabo bajo una corriente de nitrógeno seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó de 102 °C a 105 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 120 minutos o hasta que se alcanzó el NCO teórico como se indica por valoración de una muestra pequeña. A continuación, se añade el elemento 4 y se ajusta la temperatura de 72 °C a 75 °C y a continuación se añade el elemento 5. A continuación la temperatura se ajustó a 84-87 °C y se mantuvo así durante 1 hora o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico, como se indica por valoración de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo a 57-60 °C y se añadió el elemento 6 y se homogeneizó en el prepolímero. Posteriormente, se añadió el elemento 7 y se homogeneizó en el prepolímero a 57-60 °C para neutralizar (ionizar) el prepolímero que poco después se dispersó.

15

Elemento N°	Material	Partes en peso
1	Piothane 67-500 HNA (OH # = 223,2)	107,3
2	Trimetilolpropano	2,5
3	Diciclohexilmetano diisocianato	176,9
4	N-metilpirrolidona	87
5	Ácido dimetilolpropiónico	21,5
6	Oligómero de policetona (del Ejemplo 1)	147,8
7	Trietilamina	20,2

20 El prepolímero neutralizado resultante se dispersó en agua que tiene una temperatura inicial de ~20-22 °C mientras se mantiene la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con 16,1 partes de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina) y 10 minutos después con 5,6 partes de una solución acuosa al 25 % de etilendiamina. La dispersión de poliuretano resultante tenía un bajo contenido en sedimentos con un nivel de sólidos del 37,6 %, una viscosidad de 110 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,8 con un tamaño de partícula de 44,8 nm.

25 A 100 g de la dispersión resultante (después de no observar NCO detectable por FTIR) se le añadieron 1,73 partes de dihidrazida del ácido adípico en 9,8 partes de agua caliente (40-50 °C). Los recubrimientos de la dispersión que contiene la concentración anterior de la DHA muestran una excelente formación de película, resistencia al desgaste, resistencia a las marcas negras del tacón y resistencia al alcohol después de tan sólo 24 horas tras la aplicación a temperatura ambiente (~24 °C).

30 Ejemplo 3: Dispersión de poliuretano acrílico que contiene oligómero de policetona:

35 Este ejemplo demuestra cómo se podría preparar un híbrido de uretano-acrílico libre de NMP/co-disolvente utilizando materias primas similares a las que se emplean en el Ejemplo 2. Se preparó un prepolímero al combinar los elementos 1-7 de los principios siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador suspendido y una entrada de gas. La reacción siguiente se llevó a cabo bajo una corriente de aire seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó de 86 °C a 89 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 150 minutos o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico, como se indica por valoración de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo a 57-60 °C y se añadió el elemento 8 y se homogeneizó en el prepolímero. Posteriormente, se añadió el elemento 9 y se homogeneizó en el prepolímero a 57-60 °C para neutralizar (ionizar) el prepolímero que poco después se dispersó.

40

Elemento N°	Material	Partes en peso
1	Piothane 1000 HAI (OH # = 116,0)	186,7
2	Trimetilolpropano	4,2
3	Ácido dimetilolpropiónico	35,5
4	Metilmetacrilato	197,2
5	Butilacrilato	49,4
6	BHT	0,1
7	Diciclohexilmetano diisocianato	266,4
8	Oligómero de policetona (del Ejemplo 1)	246,6
9	Trietilamina	28,9

Se preparó una dispersión de poliuretano dispersando el prepolímero neutralizado en agua mientras se mantiene la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con 34,5 g de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina) y 10 minutos después con 12,1 partes de una solución acuosa al 25 % de etilendiamina. Después de dejar en reposo durante 45 minutos para la extensión de la cadena, la temperatura de la dispersión se ajustó a 33-35 °C y se añadió 0,3 partes de una solución al 1 % de complejo de Fe-EDTA y 11,3 partes de peróxido acuoso de terc-butilhidrógeno al 3,5 % seguido por la adición lenta de 19,7 partes de ácido eritóbico acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. Se produjo una reacción exotérmica (~8-11 °C) que indica la iniciación y la polimerización del monómero acrílico presente. Esto dio como resultado una dispersión del 42,2 % de sólidos de poliuretano con un bajo contenido en sedimentos, una viscosidad de 220 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,8 con un tamaño de partícula de 54,6 nm.

A 100 partes de la dispersión anterior se le añadió 1,88 partes de dihidrazida adípica (DHA) para permitir la auto-reticulación entre los grupos carbonilo/cetona en el oligómero de policetona. Las películas formadas a partir de la composición resultante se curaron rápidamente a temperatura ambiente para proporcionar una excelente resistencia al desgaste, resistencia a las marcas negras del tacón y resistencia al alcohol en un tiempo de secado/curación de 24 horas frente al mismo recubrimiento sin DHA que tiene una resistencia al desgaste, resistencia a las marcas negras del tacón y resistencia al alcohol de mala a regular en el mismo tiempo de curación. Curiosamente, a pesar de la gran dureza de la composición de uretano-acrílico (Koenig (osc.) = 77 después de 24 horas), forma buenas películas a temperatura ambiente sin coalescente añadido y tiene una MFFT medida de 17 °C.

Ejemplo 4: Síntesis de oligómero de policetona:

Se preparó un oligómero funcional de policetona al combinar los elementos 1-3 de los principios siguientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador suspendido y una entrada de nitrógeno gaseoso. Con agitación y bajo una atmósfera de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó de 110 °C a 114 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, la temperatura se elevó a 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante cuatro horas o hasta que el índice ácido fue de <1,0 (mg/g). El material final era transparente con un matiz verde esmeralda y una viscosidad de ~1800 mPa·s (cps) a 70 °C a un índice de acidez de 0,98 mg/g.

Elemento N°	Material	Partes en peso
1	Aceite de soja epoxidado (Jenkinol 680)	300,8
2	Ácido levulínico	96,5
3	Hycat 2000 (catalizador de Cr ³⁺ activado)	2,0

Ejemplo 5: Dispersión de poliuretano acrílico que contiene oligómero de policetona:

Este ejemplo demuestra cómo se podría preparar un híbrido de uretano-acrílico libre de NMP/co-disolvente incorporando el oligómero de policetona que se describe en el Ejemplo 4. Se preparó un prepolímero al combinar los elementos 1-7 de los principios siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador suspendido y una entrada de gas. La reacción siguiente se llevó a cabo bajo una corriente de aire seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó de 86 °C a 89 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 150 minutos o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico, como se indica por valoración de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo a 57-60 °C y se añadió el elemento 8 y se homogeneizó en el prepolímero. Posteriormente, se añadió el elemento 9 y se homogeneizó en el prepolímero a 57-60 °C para neutralizar (ionizar) el prepolímero que poco después se dispersó.

Elemento N°	Material	Partes en peso
1	Piothane 1000 HAI (OH # = 116,0)	91,9
2	Trimetilolpropano	2,1
3	Ácido dimetilol butanoico	23,3
4	Metilmetacrilato	76,4
5	Butilacrilato	19,1
6	BHT	0,1
7	Diciclohexilmetano diisocianato	145,1
8	Oligómero de policetona (del Ejemplo 4)	119,3
9	Trietilamina	17,1

Se preparó una dispersión de poliuretano dispersando el prepolímero neutralizado en agua mientras se mantiene la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con 17,9 g de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina) y 10 minutos después con 8,2 partes de una solución acuosa al 25 % de etilendiamina. Después de dejar en reposo durante 45 minutos para la extensión de la cadena, la temperatura de la dispersión se ajustó a 33-35 °C y se añadió 0,2 partes de una solución al 1 % de complejo de Fe-EDTA y 5,6 partes de peróxido acuoso de terc-butilhidrógeno al 3,5 % seguido por la adición lenta de 9,8 partes de ácido

eritórico acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. Se produjo una reacción exotérmica (~8-11 °C) que indica la iniciación y la polimerización del monómero acrílico presente. Esto dio como resultado una dispersión de poliuretano del 43,3 % de sólidos con un bajo contenido en sedimentos, una viscosidad de 96 mPa·s (cps) a 25 °C a un pH de 7,5 con un tamaño de partícula de 53,3 nm.

5 A 100 partes de la dispersión anterior se le añadió 1,54 partes de dihidrazida adípica (DHA) para permitir la auto-reticulación entre los grupos carbonilo/cetona en el oligómero de policetona. Las películas formadas a partir de la composición resultante se curaron rápidamente a temperatura ambiente para dar una muy buena resistencia al desgaste, resistencia a las marcas negras del tacón y resistencia al alcohol en un tiempo de secado/curación de 24 horas.

Ejemplo 6: Síntesis de oligómero de policetona:

15 Se preparó un oligómero funcional cetona al combinar los elementos 1-3 de los principios siguientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador suspendido y una entrada de nitrógeno gaseoso. Con agitación y bajo una atmósfera de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó de 100 °C a 103 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, la temperatura se elevó de 110 a 114 °C y se mantuvo así durante una hora más. Por último, la mezcla de reacción se elevó a 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante tres horas o hasta que el índice ácido fue de <1,0 (mg/g). El material final tenía un ligero color ámbar y una viscosidad de ~2300 mPa·s (cps) (a 70 °C).

Elemento N°	Material	Partes en peso
1	Sorbitol poliglicidil éter (ERISYS GE-60)	243,0
2	Ácido levulínico	151,3
3	Trifenilfosfina (TPP)	2,5

Ejemplo 7: Dispersión de poliuretano que contiene oligómero de policetona:

25 Se preparó un prepolímero al combinar los elementos 1-3 de los principios siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador suspendido y una entrada de gas. La reacción siguiente se llevó a cabo bajo una corriente de nitrógeno seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó de 102 °C a 105 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 120 minutos o hasta que se alcanzó el NCO teórico como se indica por valoración de una muestra pequeña. A continuación, se añadió el elemento 4 y se ajustó la temperatura de 72 °C a 75 °C y a continuación se añadió el elemento 5. A continuación la temperatura se ajustó a 84-87 °C y se mantuvo así durante 1 hora o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico, como se indica por valoración de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo a 57-60 °C y se añadió el elemento 6 y se homogeneizó en el prepolímero. Posteriormente, se añadió el elemento 8 y se homogeneizó en el prepolímero a 57-60 °C para neutralizar (ionizar) el prepolímero que poco después se dispersó.

Elemento N°	Material	Partes
1	Piothane 67-500 HNA (OH # = 223,2)	107,3
2	Trimetilolpropano	2,5
3	Diciclohexilmetano diisocianato	176,9
4	N-metilpirrolidona (NMP)	87
5	Ácido dimetilolpropiónico	21,5
6	Oligómero de policetona (del Ejemplo 6)	147,8
7	Trietilamina	20,2

40 El prepolímero neutralizado resultante se dispersó en agua que tiene una temperatura inicial de ~20-22 °C mientras se mantiene la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con 16,2 partes de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina) y 10 minutos después con 5,7 partes de una solución acuosa al 25 % de etilendiamina. Esto dio como resultado una dispersión de poliuretano del 39,2 % en sólidos con un bajo contenido en sedimentos que tiene una viscosidad de 70 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,5 °C.

45 Se comprobó la resistencia al desgaste con la uña del dedo sobre recubrimientos sumergidos 127 µm (5 mil) sobre papel Laneta negro y se dejó curar durante un tiempo determinado y a continuación se aplicó toda la fuerza con el movimiento de la uña. Las marcas negras del tacón se sometieron a ensayo mediante el recubrimiento de placas de arce con 3 cubiertas dejando un tiempo de secado de 2 horas entre cubiertas y permitiendo que los recubrimientos se curasen durante un tiempo determinado antes de golpear los recubrimientos con un objeto de goma dura con una fuerza controlable y consistente; a continuación se trató de borrar cualquier marca resultante con un paño seco. La resistencia química se sometió a ensayo mediante el recubrimiento de placas de arce con 3 cubiertas dejando un tiempo de secado de 2 horas entre cubiertas y permitiendo que los recubrimientos se curasen durante un tiempo determinado antes del ensayo; el ensayo se realiza mediante la saturación de un algodón con el producto químico

para mantenerlo en el recubrimiento durante 1 hora a temperatura ambiente antes de ser retirado.

Ejemplo 8: Síntesis de oligómero de policetona:

- 5 Se preparó un oligómero funcional de policetona al combinar los elementos 1-3 de los principios siguientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador suspendido y una entrada de nitrógeno gaseoso. Con agitación y bajo una atmósfera de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 110 °C-114 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, la temperatura se elevó a 123-126 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 4,5 horas momento en el que el índice ácido medido era de 1,4 (mg/g). El material final era
10 transparente con un color ámbar y una viscosidad de ~3200 mPa·s (cps) a 70 °C a un índice de acidez de 1,4 mg/g.

Elemento N°	Material	Partes
1	Aceite de linaza epoxidado (Plasthall ELO)	270,0
2	Ácido levulínico	123,4
3	N-metil imidazol	2,5

Ejemplo 9: Dispersión de poliuretano acrílico que contiene oligómero de policetona:

- 15 Este ejemplo demuestra cómo se podría preparar un híbrido de uretano-acrílico libre de NMP/co-disolvente incorporando el oligómero de policetona que se describe en el Ejemplo 8. Se preparó un prepolímero al combinar los elementos 1-3 de los principios siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador suspendido y una entrada de gas. La entrada de gas se utiliza para introducir una corriente de aire seco en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó de 106 °C a 110 °C y se mantuvo a esta temperatura
20 durante 90 minutos o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico, como se indica por valoración de una muestra pequeña. A continuación el reactor se enfrió mientras se añadían secuencialmente los elementos 4-6 al reactor. Cuando el reactor alcanzó una temperatura de 80-82 °C, se añadió el elemento 7. A continuación la temperatura se ajustó a 86-89 °C y se mantuvo así durante 50-60 minutos o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico, como se indica por valoración de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del
25 prepolímero se redujo a 57-60 °C y se añadió el elemento 8 y se homogeneizó en el prepolímero que poco después se dispersó.

Elemento N°	Material	Partes
1	Terathane 1000 (poli-tetremetilenglicol, OH # = 115,0)	128,5
2	1,4-ciclohexanodimetanol	18,6
3	Diciclohexilmetano diisocianato	196,0
4	BHT	0,2
5	Butilacrilato	61,2
6	Metilmetacrilato	33,0
7	Ácido dimetilolpropiónico	24,0
8	Oligómero de policetona (del Ejemplo 8)	139,5

- 30 Se preparó una dispersión de poliuretano dispersando el prepolímero neutralizado en agua que contiene 19,2 partes de DMEA mientras se mantiene la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con 14,5 g de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina) y 10 minutos después con 26,4 partes de una solución acuosa al 25 % de etilendiamina. Después de dejar en reposo durante 45 minutos para la extensión de la cadena, la temperatura de la dispersión se ajustó a 33-35 °C y se añadió 0,2 partes de una solución al 1 % de complejo de Fe-EDTA y 5,6 partes de peróxido acuoso de terc-butilhidrógeno al 3,5 % seguido por la
35 adición lenta de 9,8 partes de ácido eritórbito acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. Se produjo una reacción exotérmica (~8-11 °C) que indica la iniciación y polimerización del monómero acrílico presente. Después de la terminación de la polimerización acrílica se añadió dihidrazida adípica (DHA) a la dispersión para permitir la auto-reticulación entre los grupos carbonilo/cetona incorporados en el polímero mediante el diol funcional carbonilo/cetona. Esto dio como resultado una dispersión del 34,8 % de sólidos de poliuretano con un bajo contenido en sedimentos, una viscosidad de 74 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 8,1 con un tamaño de partícula de 89,3 nm.
40

- A 100 partes de la dispersión anterior se le añadió 1,54 partes de dihidrazida adípica (DHA) para permitir la auto-reticulación entre los grupos carbonilo/cetona en el oligómero de policetona. Las películas formadas a partir de la composición resultante se curaron rápidamente a temperatura ambiente y exhiben una muy buena resistencia al
45 desgaste, resistencia a las marcas negras del tacón y resistencia al alcohol en un período de tiempo de secado/curación de 24 horas.

Ejemplo Comparativo 1: Dispersión de poliuretano acrílico sin oligómero de policetona:

- 50 Se preparó una dispersión de poliuretano-acrílico usando un procedimiento y una composición similares a las utilizadas en el Ejemplo 3, excepto por que no se añadió el elemento 8 (oligómero de policetona del Ejemplo 1). La dispersión resultante tenía un bajo contenido en sedimentos y una viscosidad de 178 mPa·s (a 25 °C) a un pH de

8,2 y un contenido de sólidos del 43,1 %. Se determinó que el tamaño de partícula era de 60,6 nm.

Las películas formadas a partir de las composiciones del Ejemplo 3 se compararon a diferentes niveles de dihidrazida adípica (DHA) y con el Ejemplo Comparativo 1; sus resultados se presentan en la siguiente tabla. Los datos demuestran la mejora en la formación de la película obtenida cuando en la composición está presente el oligómero de policetona (OPC) de la invención; curiosamente y de forma inesperada los resultados de formación de la película como se ha demostrado en la MFFT (mínima temperatura de formación de película) parecen mejorar (disminuir) cuando está presente dihidrazida adípica. Por otra parte, los datos demuestran la mejora en las propiedades de resistencia obtenidos cuando el OPC está contenido en la composición de partículas de polímero dispersado junto con una poli-hidrazida (DHA en el presente ejemplo). La resistencia a disolventes se sometió a ensayo después de siete días de curación a temperatura ambiente. Se realizaron ensayos puntuales del disolvente usando una exposición de 60 minutos y se sometieron a ensayo posteriormente usando una toallita de papel para eliminar el disolvente aplicando una fuerte presión con la mano sobre el punto; a continuación el punto se calificó para el aspecto y la adherencia/ablandamiento observados.

Composición	DHA	MFFT (sin co-disolvente)	Resistencia al desgaste	RMNT: 1d, 7d (Curación a TA)	IPA	50 % de etanol	70 % de IPA	MEK
Ejemplo 3	0,7 eq	11C	5	4-5, 5	4-5	4-5	4-5	4-5
Ejemplo 3	0,8 eq	13C	5	4-5, 5	4-5	5	4-5	4-5
Ejemplo 3	Nada	19C	2	1,2	3	3	2	3
Ejemplo Comparativo 1	NA/Nada	32C	2	1,2	3	3-4	2	4

Calificación: 5 = Excelente, 0 = muy deficiente, BHMR = Resistencia a las marcas negras del tacón

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa de poliuretano que comprende:
- 5 a) un polímero o prepolímero de uretano,
 b) una molécula funcional cetona derivada de la reacción de una cetona o un aldehído C₃-C₂₀ que contiene ácido carboxílico con 1) un triglicérido epoxidado o 2) un poliéster epoxidado, dicha molécula funcional cetona que **se caracteriza por** tener un peso molecular medio en número entre 500 y 50.000 g/mol (Daltons) y que tiene al menos un resto funcional cetona o aldehído,
- 10 c) al menos una molécula que tiene al menos un resto hidrazina co-reactivo con dicha molécula cetona funcional,
 y
 d) agua
2. La dispersión de la reivindicación 1, donde dicha molécula funcional cetona comprende al menos un resto funcional policetona y dicha al menos una molécula que tiene al menos un resto hidrazina comprende una molécula con dos o más restos hidrazina.
3. La dispersión de la reivindicación 2, donde dicha molécula funcional cetona comprende el producto de reacción del ácido levulínico o pirúvico con
- 20 1) un aceite vegetal epoxidado, preferentemente donde dicho aceite vegetal epoxidado comprende aceite de linaza o aceite de soja, o
 2) un poliéster que se ha epoxidado oxidativamente a partir de un poliéster alifático insaturado.
4. La dispersión de la reivindicación 2, donde la molécula funcional cetona comprende el producto de reacción de un ácido cetona carboxílico C₃-C₂₀ con un aceite de linaza o de soja epoxidados.
5. La dispersión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde dicha al menos una molécula que tiene al menos un resto hidrazina comprende una dihidrazida o polihidrazida de un ácido dicarboxílico o ácido policarboxílico.
- 30 6. La dispersión de la reivindicación 2, donde dicha molécula(s) funcional cetona comprende un producto de reacción de una cetona o un aldehído C₃-C₂₀ que contiene ácido carboxílico con un poliéster que se ha epoxidado oxidativamente mediante la reacción de un oxidante con un enlace carbono-carbono insaturado en dicho poliéster.
- 35 7. La dispersión de la reivindicación 2, donde a) una parte o toda de dicha molécula(s) funcional cetona está químicamente acoplada a especies de mayor peso molecular; o b) dos o más triglicéridos están químicamente acoplados, y a continuación se epoxidan oxidativamente, y se funcionalizan mediante la reacción sobre uno o más cetona o aldehído C₃-C₂₀ que contienen ácidos carboxílicos, opcionalmente en a) y b) dicha molécula de cetona incluye una unión uretano por molécula o inferior.
- 40 8. La dispersión de la reivindicación 2, donde dicha molécula funcional cetona tiene un peso molecular medio en número entre 500 y 20.000 g/mol (Daltons), preferentemente entre 500 y 10.000 g/mol (Daltons).
9. La dispersión de la reivindicación 2, donde dicho polímero o prepolímero de uretano tiene un peso molecular medio en número de al menos 2000 g/mol (Daltons) y opcionalmente tiene restos cetona y/o hidrazina unidos químicamente.
- 45 10. La dispersión de la reivindicación 4, donde dicha molécula funcional cetona comprende al menos dos restos diferentes que contienen cetona y opcionalmente incluye monómeros y/o polímeros acrílicos para formar un híbrido de uretano y acrílico.
- 50 11. Un proceso de preparación de la dispersión acuosa de la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
- a) la formación de un prepolímero o polímero de uretano a partir de uno o más reactivos polioliol y uno o más reactivos isocianato,
- 55 b) la adición de una molécula funcional cetona derivada de la reacción de una cetona o un aldehído C₃-C₂₀ que contiene ácido carboxílico con 1) un triglicérido epoxidado o 2) un poliéster epoxidado, dicha molécula funcional cetona que **se caracteriza por** tener un peso molecular medio en número entre 500 y 50.000 g/mol (Daltons) y que tiene al menos un resto funcional cetona o aldehído,
- 60 c) la dispersión de al menos el prepolímero o polímero de uretano en una fase acuosa en forma de partículas discretas, y
 d) la adición de una molécula que tiene al menos un resto hidrazina co-reactivo con dicha molécula(s) funcional cetona y dicha molécula que tiene al menos un resto hidrazina.
- 65 12. El proceso de la reivindicación 11, donde dicha molécula funcional cetona procede de la reacción de una cetona C₃-C₂₀ que contiene ácido carboxílico con a) un triglicérido epoxidado o un oligómero epoxidado de uno o más

triglicéridos, preferentemente donde dicha cetona C₃-C₂₀ que contiene ácido carboxílico comprende ácido levulínico.

13. El proceso de la reivindicación 11, donde dicho prepolímero o polímero de uretano se forma mediante polimerización en masa o polimerización en solución.

5

14. El proceso de la reivindicación 13, que además comprende la extensión de la cadena de dicho prepolímero de uretano y opcionalmente incluye una etapa de adición de monómeros acrílicos y/o polímeros acrílicos para formar un híbrido, donde preferentemente se extiende la cadena de dicho prepolímero en medio acuoso.

10 15. El proceso de la reivindicación 13, donde la molécula funcional cetona se añade al prepolímero antes de la dispersión en un medio acuoso.