

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 879**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08F 290/14** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/12** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2009 PCT/US2009/034183**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2009 WO09105396**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2009 E 09712458 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2247633**

54 Título: **Composiciones acuosas híbridas de poliuretano**

30 Prioridad:

**19.02.2008 US 29631 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.01.2017**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(100.0%)  
9911 Brecksville Road  
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**PAJERSKI, ANTHONY, D. y  
LERNER, SVETLANA, N.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 597 879 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones acuosas híbridas de poliuretano

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la preparación de composiciones acuosas de dispersión de poliuretano aromático y en particular las que se encuentran libres de o tienen bajo contenido de n-metil-pirrolidona (NMP). En particular, las principales composiciones de interés son las que se denominan dispersiones compuestas o híbridas de vinilo-  
10 uretano o acrílicas-uretano y contienen principalmente o exclusivamente poliisocianato aromático como el componente reactivo de isocianato.

**Antecedentes de la invención**

15 Los poliuretanos en general se han ganado una fuerte reputación por su excelente durabilidad y propiedades de resistencia que han conducido a aplicaciones en muchas áreas de rendimiento elevado. Un ejemplo de ellos incluye sustratos de madera y en particular pavimentos de madera en los cuales se requieren propiedades elevadas de resistencia y durabilidad. Las dispersiones convencionales de poliuretano normalmente usan una cantidad significativa de N-metil, pirrolidona (NMP) como diluyente para controlar la viscosidad de procesamiento durante la etapa  
20 de reacción de "prepolímero" de fase orgánica. No obstante, las preocupaciones sobre el aumento de la presión obligatoria para reducir tanto el contenido de orgánicos volátiles (VOC) de los revestimientos como para reducir o eliminar NMP debido a la toxicidad se han centrado en la necesidad de nuevas composiciones de poliuretano y procesos que eviten el uso de NMP.

25 También se reconoce que los poliuretanos preparados a partir de poliisocianatos predominantemente aromáticos tienen mejor dureza, mejor resistencia química, mejores propiedades mecánicas así como también son significativamente más rentables que los basados en el uso de poliuretanos alifáticos. Además, se reconoce que las dispersiones de poliuretano acrílico-uretano pueden proporcionar propiedades similares a los poliuretanos puros pero a un coste significativamente menor al tiempo que también están libres de NMP.

30 No obstante, la desventaja resultante de la preparación de poliuretanos acuosos basados en poliisocianatos aromáticos con muy bajos niveles o nada de NMP es que el proceso normalmente tiene como resultado poliuretanos acuosos con contenido elevado de material coloidalmente inestable, sedimento y/o formación de gel.

35 La patente de Estados Unidos N.º 4.198.330 divulga la modificación de dispersiones de poliuretano por medio de polimerización de monómeros acrílicos en presencia de la partícula de poliuretano acuosa.

La patente de Estados Unidos N.º 3.705.164 muestra el uso de acetona como diluyente en el prepolímero para preparar dispersiones de poliuretano aromático libres de NMP que se modifican de forma adicional con un polímero  
40 poliacrílico.

La patente de Estados Unidos N.º 5.662.966 muestra la preparación de poliuretanos aromáticos que no tienen NMP usando acetona en el prepolímero que usa ácido dimetilol butanoico como agente de diol de dispersión.

45 La patente de Estados Unidos N.º 5.637.639 divulga composiciones de poliuretano que no contienen NMP que usan cantidades bajas de acetona como diluyente en el prepolímero.

La patente de Estados Unidos N.º 4.655.030 divulga la preparación de dispersiones acrílicas de poliuretano alifático por medio de un proceso que las convierte en libres de NMP.

50 La patente de Estados Unidos N.º 5.137.961 divulga la preparación de dispersiones acrílicas-poliuretano libres de disolvente y libres de tensioactivo.

La patente de Estados Unidos N.º 4.927.876 divulga la preparación de poliuretano acuoso y composiciones acrílicas-  
55 uretano que contienen diisocianato de difenilmetano y que usan NMP como diluyente en el prepolímero.

La patente de Estados Unidos N.º 6.239.209 muestra la preparación de acrílicos-poliuretano aromático apto para curado oxidativo que usan NMP como diluyente en el prepolímero.

60 El documento WO 2006/002864 y el documento WO 2006/002865 muestran poliuretano aromático libre de NMP y composiciones acrílicas-uretano que usan etil metil cetona como diluyente en el prepolímero.

65 El documento WO 2006/086322 se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano que comprenden oligómeros de policetona de peso molecular < 2000 y compuestos de hidrazina co-reactivos con dicha cetona también de peso molecular < 2000.

## Sumario de la invención

Las dispersiones acrílicas-poliuretano aromáticas acuosas se forman de manera que tengan bajo contenido o sean carentes preferentemente de N-metilpirrolidona y disolventes similares. Estas dispersiones son muy limpias (bajo contenido de partículas coloidalmente inestables o material con frecuencia denominado sedimento o grava). Generalmente se obtiene por medio de reacción de un prepolímero con terminación de isocianato formado a partir de una reacción de componentes que comprenden a) un 20-60 % de al menos un poliisocianato aromático; b) un 10-90 % de monómero de vinilo añadido en cualquier momento del prepolímero; c) un 20-60 % de al menos un poliol reactivo de isocianato que no porta grupos ionizables con un PM > 500 g/mol de media; d) un 0-12 % de un diol, poliol o polioles o sus combinaciones que porta grupos de hidrógeno activo y que contiene grupos de dispersión ionizables o potencialmente ionizables solubilizados bien en b) o c) o una de sus combinaciones. Los ejemplos de grupos de dispersión ionizables o potencialmente ionizables en agua que se benefician de la solubilidad en b) o c) incluyen ácido dimetilol butanoico y ácido dimetilol propanoico. En una realización, la composición además comprende aproximadamente un 2-20 % de un éter monoalquílico de etilen glicol o éter monoalquílico de propilen glicol basado en el peso del prepolímero que se dispersa en la fase de agua. En una realización, dicho monómero vinílico se polimeriza en cualquier momento en un polímero vinílico de manera que se forma el híbrido de poli(monómero vinílico) con poliuretano. En una realización, el poliuretano o dispersión además comprende un oligómero de policetona, por ejemplo, derivado de la reacción de un ácido orgánico que contiene carbonilo con un aceite natural con funcionalidad de epoxi o que contiene epoxi.

## Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la dispersión acrílica-poliuretano aromática acuosa como se define en la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas de la invención son evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

Todas las divulgaciones anteriores tienen una deficiencia que se resuelve por medio de la presente invención. Aunque algunas de la divulgaciones demuestran como preparar dispersiones acrílicas-uretano o libres de uretano NMP (N-metil-pirrolidona, también denominada 1-metil-2-pirrolidona), normalmente son poliuretanos alifáticos o usan un diluyente altamente volátil en la etapa de prepolímero que es necesario retirar o usar bajas cantidades de poliisocianatos aromáticos que no contienen diisocianato de difenilmetano. El uso de compuestos altamente volátiles para contribuir al procesado del prepolímero de poliuretano de base acuosa además de conferir un riesgo inflamable al proceso y/o producto también confiere un coste adicional al producto final si es necesario retirarlos y tiene como resultado un proceso menos eficiente.

NMP ha proporcionado numerosas ventajas de los formuladores y productores/fabricantes de dispersiones de uretano durante años. En primer lugar, NMP es un buen disolvente para facilitar la mezcla de los componentes en el prepolímero de uretano y permite que las reacciones de formación de uretano transcurran hasta completarse casi un 100 % en un medio de baja viscosidad. El NMP también reduce la viscosidad del prepolímero durante la etapa en la cual se forma el prepolímero y permite la formación de pequeñas gotas de emulsión cuando se dispersa en agua. El NMP tiene buena compatibilidad tanto con la fase acuosa como con la fase de prepolímero y reduce la tensión superficial en la interfaz entre el prepolímero y el agua. Esto fue importante ya que se tienen que crear grandes cantidades de regiones de interfaz en fracciones de un segundo y la rebaja de la tensión superficial contribuye a formar partículas discretas pequeñas. En las dispersiones de uretano, el NMP no contribuye significativamente a la inflamabilidad ya que tiene una presión de vapor bastante baja a temperatura ambiente. Finalmente, en la preparación de un adhesivo o revestimiento, NMP promovió la interacción en cualesquiera superficies (facilitando un buen enlace a las superficies y buena formación de película a medida que las partículas de poliuretano experimentan coalescencia para dar lugar a una película). Debido a que NMP tiene una presión de vapor menor que agua, el agua procedente de la dispersión se evapora primero y NMP se encuentra todavía disponible para contribuir a la adhesión inicial y la formación de película.

En una realización de esta invención, resulta deseable preparar un híbrido de poliuretano-vinilo libre de NMP o una dispersión híbrida de poliuretano-vinilo de bajo contenido de NMP. Para los fines de la presente solicitud, un híbrido libre de NMP es menor de un 0,1 % en peso de NMP basado en el peso de poliuretano. De acuerdo con la invención, la dispersión de vinilo-poliuretano de NMP tiene menos de un 5 % en peso de NMP, de manera más deseable menos de un 3 % en peso, preferentemente menos de un 1 % en peso y más preferentemente menos de un 0,5 % en peso de NMP, basado en el peso de poliuretano. En otra realización, la(s) función(es) o NMP no se sustituyen por un disolvente orgánico con un punto de ebullición a una presión de una atmósfera menor de 100 °C. Dichos disolventes incluyen acetona y etil metil cetona (MEK).

En una realización, resulta deseable aumentar la tensión de la interfaz entre el prepolímero de uretano y el agua durante la dispersión del prepolímero. La disminución de la tensión de superficial de interfaz facilita la formación de partículas pequeñas de prepolímero en agua, lo cual en las condiciones apropiadas mejora la estabilidad coloidal. Se ha identificado un grupo de oligómeros que contienen etilen glicol (u óxido de etileno) o propilen glicol (u óxido de propileno) que contribuye a reducir esta tensión de la interfaz. Estos incluyen mono, di, tri y tetraetilen glicoles y/o mono, di, tri y tetrapropilen glicoles con un término funcionalizado con un grupo alquilo de C1 a C6, en otra

realización de C1 a C4, y en otra realización metilo o etilo. Estos incluyen éter mono-n-butílico de dietilen glicol (butil carbitol) (como se muestra en el Ejemplo 1, 4, 7 y 8) y otros éteres alquílicos de éter mono-n-butílico de dietilen glicol y/o dipropileno glicol (como se muestra en el Ejemplo 2). Estas moléculas pueden estar presentes de un 1 o un 2 a un 20 % en peso basado en el peso del componente de prepolímero (aproximadamente igual al peso final del componente de poliuretano). En una realización, pueden estar presentes de un 2 o un 3 a un 15 % en peso, y en una tercera realización de un 2 o un 3 a un 10 % en peso. Los modificadores de tensión de la interfaz no incluyen tensioactivos iónicos tradicionales tales como lauril sulfato de sodio (Ejemplo Comparativo 5) y difieren de estos tipos tradicionales en que también actúan como formadores de película y finalmente se volatilizan a partir de la película. Esto reduce cualesquiera efectos negativos asociados a los tensioactivos sensibles al agua. Además, como formadores de película, no tienen cuestiones toxicológicas asociadas inherentes al NMP. Los modificadores de tensión de interfaz no incluyen tensioactivos no iónicos tradicionales como etoxilatos de nonilfenol y copolímeros de EO-PO. En una realización, estos materiales excluidos tienen pesos moleculares medios expresados en número por encima de 500, en otra realización por encima de 400 y en una tercera realización por encima de 300 Dalton/mol.

## 15 Definiciones

En el presente documento, "poliuretano" es un término genérico usado para describir polímeros de uretano que incluyen oligómeros (por ejemplo, prepolímeros) que contienen grupos de uretano múltiples, es decir, -O-C(=O)-NH-, independientemente de cómo se formen. Como es bien sabido, los poliuretanos pueden contener grupos adicionales tales como urea, alofanato, biuret, carbodiimida, oxazolidinilo, isocianurato, uretdiona, éter, éster, carbonato, etc., además de los grupos uretano. Normalmente, los prepolímeros tienen de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 3.000 Dalton en cuanto a peso molecular medio expresado en número y si se someten a prolongación de cadena durante el procesado pueden alcanzar pesos moleculares medios expresados en número de millones de Dalton.

"El % en peso" significa el número de partes en peso de monómero por cada 100 partes en peso de polímero, o en el caso de una mezcla de polímero y aditivos el número de partes en peso de ingrediente por cada 100 partes en peso de composición o material del cual el ingrediente forma parte.

"Medio acuoso" significa una composición que contiene una cantidad sustancial de agua. Puede contener otros ingredientes también.

"Producto de poliuretano final" se refiere al poliuretano en el producto de dispersión acuosa de la presente invención. Cuando el prepolímero de poliuretano se somete a prolongación de cadena, el producto de poliuretano final es este polímero sometido a prolongación de cadena. Cuando el prepolímero de poliuretano no se somete a prolongación de cadena, el producto de poliuretano final es el propio prepolímero, con que no está sometido a protección terminal y si contiene grupos terminales de isocianato experimentará reacción con agua conduciendo a un desarrollo de cadena.

"Ausencia sustancial de tensioactivo" así como también "sustancialmente libre de tensioactivo residual" en referencia a una dispersión significa que la dispersión está formada sin incluir intencionadamente un tensioactivo (una posibilidad en algunas realizaciones pero que no se requiere en todas las realizaciones) para suspender o dispersar la fase dispersada de la dispersión. Tensioactivo en este contexto se refiere a moléculas cuya función principal es estabilizar partículas o desplazarse hasta interfaces entre las fases y modificar la tensión de esas interfaces. El término tensioactivo no incluye compuestos mejoradores de la aptitud de dispersión en agua que reaccionan químicamente para dar lugar a un prepolímero de poliuretano o uretano.

La molécula funcional de cetona y el resto funcional de hidrazina pueden promover la penetración entre partículas y la coalescencia durante la coagulación de partículas de la dispersión de poliuretano durante la formación de película. De manera deseable, la molécula funcional de cetona y el resto funcional de hidrazina reaccionan para formar enlaces de azometina tras la evaporación de la fase de agua como se muestra en las patentes de Estados Unidos 4.210.565 y 4.983.662.

## Moléculas con Funcionalidad de Cetona/Oligómeros (Restos)

No se requiere que la molécula/restos funcionales de cetona y los restos funcionales de hidrazina de la presente divulgación se unan a las cadenas poliméricas primarias (por ejemplo, polímero de uretano o posiblemente acrílico en un sistema híbrido) y pueden provocar la prolongación de cadena y/o reticulación de especies de peso molecular más bajo en lugar de reticular cadenas poliméricas (como se divulga en la técnica anterior) con el fin de mejorar las propiedades de la composición de poliuretano. De acuerdo con la presente invención, el oligómero de policetona es el producto de reacción de un aceite vegetal epoxidado (por ejemplo, aceite de soja epoxidado o aceite de linaza) y ácido levulínico y/o pirúvico.

La reacción entre ácido levulínico/pirúvico y el aceite vegetal epoxidado está catalizada de manera deseable para reducir el tiempo de reacción y la temperatura de reacción. Los catalizadores incluyen trialkilaminas (incluyendo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, DABCO), fosfinas tales como trifenilfosfina, catalizadores de cromo 3+, imidazoles, tales como N-metilimidazol, etc. El ácido levulínico también se denomina ácido  $\gamma$ -cetovaleérico; ácido acetilpropiónico

o ácido 4-oxopentanoico y ácido pirúvico también denominado ácido  $\alpha$ -cetopropiónico o ácido acetilfórmico.

Los aceites de triglicéridos son aceites vegetales insaturados, que generalmente se considera que proceden de reacciones de condensación de diversos ácidos grasos y glicerol. Mientras 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 epoxidación posible en condiciones de reacción similares. Las reacciones de estos aceites con insaturación con oxidantes fuertes pueden convertir el doble enlace carbono a carbono de los ácidos grasos en epóxidos: siendo el ácido peracético un oxidante fuerte común para esta finalidad. Los aceites vegetales epoxidados se encuentran comercialmente disponibles en compañías tales como Dow y Chemtura. El contenido de oxígeno de oxirano generalmente se caracteriza por un 7-10 o 12 % en peso. El valor de oxígeno de oxirano viene determinado por una valorimetría potenciométrica no acuosa que usa ácido perclórico en presencia de bromuro de tetraetilamonio. Los aceites de linaza y soja epoxidados se encuentran ambos comercialmente disponibles, con frecuencia se usan como plastificantes, y en ocasiones se usan como agentes de neutralización de ácido.

Los grupos funcionales cetona o aldehído generalmente no están bloqueados (por ejemplo, reaccionan temporalmente con un resto químico susceptible de retirada para evitar la reacción prematura), aunque en algunas realizaciones puede resultar deseable bloquear ciertos grupos funcionales de cetona o aldehído para requisitos específicos.

En una solicitud preliminar, el documento PCT/US06/004148 presentado el 7 de febrero de 2006, una molécula funcional de cetona preferida se refiere a un reaccionante de mono o poli cetona de bajo peso molecular o mono o poli aldehído (excluyendo formaldehído) que generalmente tiene un peso molecular medio expresado en número por debajo de 2000 Dalton. Estas pueden ser cetonas de bajo peso molecular y aldehídos, o pueden ser productos de reacción de cetonas de bajo peso molecular y aldehídos con otros reaccionantes (por ejemplo, que se ha sometido a reacción con compuestos epoxi, polioles, aminas, isocianatos, etc., para crear peso molecular o emparejar cetonas múltiples o aldehídos). La química de emparejamiento de cetonas de bajo peso molecular y aldehídos se conoce bien. Tres alternativas viables incluyen a) polimerizar la cetona o aldehído que contiene monómeros insaturados (opcionalmente con otros monómeros insaturados presentes), b) preparar especies de peso molecular elevado por medio de reacciones de condensación, o c) reacciones de grupos vinílicos con aminas (reacción de adición de Michael). El mecanismo de reacción de polimerización y los monómeros se explican mejor en la patente de Estados Unidos 4.983.662 en la columna 13, renglón 59 hasta la columna 15, renglón 10. El mecanismo de reacción de condensación para crear un resto(s) de aldehído o cetona de peso molecular elevado incluiría el comienzo con aldehídos o cetonas de bajo peso molecular tales como a) dihidroxiacetona que se ha sometido a reacción con un mono o poliisocianato, b) reacción de ácido levulínico con un diol o poliol y condensación para formar una cetona con grupo funcional de hidroxilo opcionalmente acoplado con di o poliisocianato, o c) ácido levulínico (ácido 4-oxopentanoico) que se hace reaccionar con éter diglicídico o poliglicídico. La patente de Estados Unidos 4.983.662 Ejemplo 2 muestra un producto de reacción de adición de Michael donde se hace reaccionar dietanolamina, diacetonaacrilamida en NMP para formar un diol con funcionalidad de carbonilo. Formaldehído no se incluye en los reaccionantes de cetona y/o aldehído debido a que las reacciones entre hidrazina y formaldehído son diferentes de las de otros aldehídos y cetonas y, de manera deseable, en algunas realizaciones la dispersión acuosa de poliuretano se encuentra libre de productos de reacción de formaldehído e hidrazina.

En una publicación preliminar (documento WO2006/047746) se incorporaron grupos funcionales de carbonilo aptos para reticulación a una cadena principal de polímero de uretano (página 32, bajo una funcionalidad opcional apta para reticulación). En una solicitud preliminar, el documento PCT/US06/004148 presentado el 7 de febrero de 2006, se hace reaccionar una resina epoxi tal como una resina con terminación de éter diglicídico con ácido carboxílico tal como ácido levulínico. En los ejemplos de resinas epoxi, el poli(alcohol hídrico) puede estar seleccionado a partir poli(fenoles hídricos), dioles alifáticos, dioles cicloalifáticos, poli(polioles de éter), ácidos dicarboxílicos alifáticos y similares obtenidos por medio de reacción del poli(alcohol hídrico) con una epihalohidrina, por ejemplo, epiclorhidrina. En la presente realización, se menciona que el producto resultante tuvo grupos hidroxilo formados a partir de la apertura de anillo del resto de oxirano. Estos grupos hidroxilo contienen átomos de hidrógeno activo y son co-reactivos con los grupos isocianato presentes en el compuesto de poliisocianato durante la formación de prepolímero y permiten la polimerización de la cetona colgante para dar lugar a la cadena principal de prepolímero. Los poli(alcoholes hídricos) se describieron como fenoles, incluyendo pero sin limitarse a bisfenol A (p,p'-dihidroxi-difenil propano), resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxibenzofenona, resinas de 4,4'-dihidroxibifenilo y resinas de novolaca que contienen más de dos restos fenol unidos a través de puentes de metileno.

Cuando las composiciones de la invención incorporan compuesto(s) de policarbonilo no vinílico no poliuretánico y/o compuestos de policarbonilo de uretano oligomérico, el nivel de dicho(s) compuesto(s) de policarbonilo es, de manera deseable, uno para proporcionar un intervalo de 0,05 a 20 moles de grupos carbonilo por mol de grupos de hidrazina (o hidrazona) presente, en otra realización de 0,1 a 10 moles por mol; y en otra realización de aproximadamente 0,8 o 0,9 a 1,25 o 1,5 moles por mol. Los ejemplos de compuestos de policarbonilo apropiados son di- o poli-cetonas, di- o poli-aldehídos y aldehídos-cetonas tales como glioxal, 2,5-hexanodiona, dialdehído glutárico, dialdehído succínico, acetil acetona, acetoniil acetona y éster de ácido dicarboxílico de acetona.

65

La proporción de grupos funcionales de carbonilo en el polímero polimerizado por radicales (si existe) es preferentemente de 3 a 200 miliequivalentes por 100 g de polímero (más preferentemente de 6 a 100 miliequivalentes por 100 g de polímero).

5 Se divulga un grupo funcional particular de cetona colgante de cadena más allá del descrito en la patente de Estados Unidos 4.983.662 ya que evita tener grupos de nitrógeno básicos que modifican el pH cerca del grupo de cetona de carbonilo activo. En la patente de Estados Unidos 4.982.662, en los Ejemplos 2, 4, 8, 9 y 10, los autores usan un producto de reacción de dietanolamina y diacetonaacrilamida que tiene como resultado un nitrógeno básico (por ejemplo, donde el nitrógeno únicamente se une a átomos adyacentes seleccionados entre un carbono alifático y un hidrógeno y no se une a un grupo carboxilo) que está dentro de 6 átomos del grupo carbonilo de cetona. Como la reacción de hidrazida de cetona es sensible al pH (impedida con un pH superior a 7 y acelerada con un valor por debajo de 7), se piensa que la identificación de los grupos carbonilo colgantes de cadena (por ejemplo, cetona o aldehído) que bien no tienen nitrógeno básico en la molécula o bien al menos tienen el nitrógeno básico separado en más de 7 átomos del carbonilo activo resulta deseable o posiblemente excluye los átomos de nitrógeno básicos en la molécula si son no poliméricos o excluyen los átomos de nitrógeno básico en la cadena lateral si son poliméricos. La expresión colgante de cadena se usa como referencia en la patente de Estados Unidos 4.982.662 y la referencia no usa dihidroxiacetona en el Ejemplo 1 (que no tiene un nitrógeno básico en las proximidades pero que tiene funcionalidad en la cadena polimérica o la cadena principal). Nótese que para los fines de la presente solicitud, no se considera que los átomos de nitrógeno unidos a los grupos carbonilo sean átomos de nitrógeno básico no deseables ya que tienen menos influencia sobre el pH que los átomos de nitrógeno de aminas tales como en la reacción de dietanolamina con diacetonaacrilamida (dando como resultado una trialkilamina o amina terciaria), la cual experimenta protonación de forma sencilla (o ionización). El Ejemplo 1 de la patente de Estados Unidos 4.982.662 que usa dihidroxiacetona tuvo como resultado que el carbono del grupo carbonilo es parte de la cadena principal polimérica de uretano (donde tiene menos movilidad para reubicar y reaccionar con un resto de hidrazina). Una funcionalidad de cetona colgante de cadena para los fines de la presente solicitud se define como un grupo funcional de cetona unido como molécula no polimérica o como segmento lateral a una cadena principal polimérica y donde el grupo de cetona reactivo está entre 1 a 5 o 10 átomos separado del final de la molécula/polímero en lugar de estar en la cadena principal polimérica o muy cerca de la cadena principal polimérica. Los grupos cetona ubicados de este modo tienen más movilidad para posicionarse por sí mismos estéricamente para reaccionar con los restos de hidrazina.

#### **Moléculas con Funcionalidad de Hidrazina/Oligómeros (Restos)**

35 El resto funcional de hidrazina preferido se refiere a una molécula de bajo peso molecular u oligómeros que tienen uno o más grupos hidrazona o hidrazina. Por grupo funcional de hidrazina se entiende el grupo funcional de fórmula --NHNH<sub>2</sub>. Un grupo funcional de hidrazona es un grupo procedente de dicho grupo de hidrazina por medio de reacción con una monocetona o monoaldehído que contiene al menos 2 átomos de carbono. Los restos funcionales de hidrazina también pueden ser hidrazidas y otras polihidrazidas como se expresa a continuación ya que estas moléculas tienen el grupo --NHNH<sub>2</sub> especificado.

40 Mientras la hidrazina por sí misma (H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>) a concentraciones elevadas genera problemas relativos a la exposición de los trabajadores, las moléculas que contienen hidrazida (-NHNH<sub>2</sub>) presentan menos problemas de exposición y ofrecen la oportunidad de generar peso molecular y/o reticulación de moléculas/oligómeros/polímeros tras la coagulación de la dispersión de poliuretano/formación de película a temperatura ambiente o próxima a ella. Las aminas volátiles pueden jugar un papel significativo en las reacciones que usan restos funcionales de hidrazina como las aminas que se usan/se pueden usar en las dispersiones de poliuretano para ajustar el pH en valores básicos antes de la coalescencia y permitir que el pH varíe hasta valores ácidos a medida que se evaporan el agua y las aminas volátiles. El cambio de pH y la evaporación de agua favorecen la reacción de los grupos hidrazina con grupos disponibles de cetona y aldehído (proporcionando la generación de peso molecular y o reticulación).

50 Los restos funcionales de hidrazina se pueden preparar a partir de restos que contienen hidrazida/hidrazina de peso molecular bajo o se pueden preparar por medio de reacción de hidrazina (H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>) con ácidos mono- o poli a) carboxílicos, b) cetonas o c) aldehídos. Dicha reacción sería la reacción de dos moles de hidrazina con ácido adípico para formar la dihidrazida de ácido adípico. La patente de Estados Unidos 4.983.662 explica en la columna 17, renglón 44, a la columna 18, renglón 42, otros restos funcionales de hidrazina y sus fuentes o técnicas de preparación. Los ejemplos de preparaciones y uso del(de los) resto(s) funcional(es) de hidrazina se explican en los Ejemplos 3, 4 y 5 de la misma patente.

60 Alternativamente, los restos funcionales de hidrazina se pueden preparar por medio de polimerización de monómeros que contienen vinilo para formar oligómeros o polímeros y después funcionalizar dichos oligómeros o polímeros por medio de reacción con grupos de ácido, cetona o aldehído con hidrazina. Esto se explica más en la patente de Estados Unidos 4.983.662 en la columna 15, renglón 11, y la columna 16, renglón 49. En este caso, se usa la expresión grupos aptos para reacción con hidrazinol colgantes para describir grupos que pueden convertirse por medio de pre- o pos polimerización en grupo hidrazina o hidrazona por medio de reacción con hidrazina (H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>). En la presente solicitud, el resto funcional de hidrazina preferentemente incluye al menos un resto funcional de hidrazina no polimérico (es decir, menos de 2000 Dalton, más preferentemente menos de 1000 Dalton de peso

molecular medio expresado en número)

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

Los grupos apropiados para hidrazinólisis son, por ejemplo, ácido, haluro de ácido y (especialmente) grupos éster. Los ejemplos de monómeros que proporcionan grupos hidrazinolizables colgantes de cadena incluyen ácido crotónico, ácido alfa-cloroacrílico y especialmente ácido acrílico, y cloruros de ácido o sus ésteres, y también ácido metacrílico y sus ésteres o cloruros de ácido. Ventajosamente, se usan ésteres de ácido acrílico de alcoholes de bajo peso molecular, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo o ésteres de butil secundarios. Como comonómeros adicionales (que no proporcionan grupos hidrazinolizables) que se pueden usar para formar restos funcionales de hidrazina, por ejemplo, se pueden usar haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo o cloruro de vinilideno; compuestos aril-aromáticos 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 vinílico tal como diversas vinil-piridinas.

Cuando se requiere un oligómero o polímero vinílico que contiene hidrazona, los grupos hidrazina se pueden convertir en grupos hidrazona por medio de reacción del resto funcional de hidrazina con una monocetona insaturada o monoaldehído que contenga al menos dos átomos de carbono y preferentemente de punto de ebullición de 30 a 200 °C. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen, por ejemplo, cetonas alifáticas o aldehídos, tales como acetona, etil metil cetona, diisopropil cetona, etc.

Un resto funcional de hidrazina preferida en una realización se refiere a una molécula de bajo peso molecular u oligómeros que tienen uno o más grupos hidrazina, hidrazida o hidrazona. Por grupo funcional de hidrazina se entiende el grupo funcional de fórmula  $-NHNH_2$ . Un grupo funcional de hidrazona es un grupo procedente de dicho grupo hidrazina por medio de reacción con una monocetona o monoaldehído que contiene al menos 2 átomos de carbono. Un grupo de hidrazida normal podría formarse por medio de reacción de un ácido mono o policarboxílico con hidrazina, o por medio de reacción de  $-NCO$  y una hidrazina. La síntesis del(de los) resto(s) con funcionalidad de hidrazina se comenta a continuación.

#### **Ingredientes de Prepolímero de Poliuretano**

Los prepolímeros de poliuretano de la presente invención están formados por al menos un poliisocianato, al menos un compuesto que contiene hidrógeno activo que contiene dos o más hidrógenos activos (por ejemplo, un poliol reactivo de isocianato) y al menos un compuesto iónico y/o no iónico mejorador de la aptitud de dispersión en agua.

##### **(i) Poliisocianato**

De manera deseable, una gran proporción de poliisocianatos usados para preparar el polímero y el poliuretano de la presente divulgación son poliisocianatos aromáticos. Expresado de una forma, de manera deseable, se usan al menos de 20 a 65 partes de al menos un poliisocianato aromático, en una realización de 30 a 60 partes y en otra realización de 35 a 55 partes del poliuretano. Expresado de otra forma, de manera deseable, al menos un 75 por ciento en moles, en otra realización al menos de un 85 a un 95 por ciento en moles y en una tercera realización al menos un 98 por ciento en moles de los poliisocianatos totales usados para formar el prepolímero y el poliuretano son isocianatos aromáticos. Los poliisocianatos aromáticos pueden tener dos o más grupos isocianato. Pueden incluir isómeros u oligómeros de poliisocianatos que contribuyen a reducir la cristalinidad de dicho material tal y como se recibe de manera que sea líquido en lugar de un sólido cristalino a temperatura ambiente. Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos apropiados incluyen diisocianato de 4,4'-difenilmetano, su isómero 2,4', su isómero 2,2', sus mezclas, diisocianato de tolueno que incluye su versión 2,4 y 2,6, diisocianato de fenileno, poliisocianatos de polifenilo y polimetileno, diisocianato de naftaleno, sus formas oligoméricas, sus mezclas y similares. Los poliisocianatos aromáticos preferidos son diisocianato de tolueno y diisocianato de difenilmetileno.

Los poliisocianatos apropiados en general tienen una media de aproximadamente 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, aril-alifáticos y aromáticos, así como también productos de su oligomerización, usados solos o en forma de mezclas de dos o más. Se prefieren más los diisocianatos. Generalmente, los isocianatos alifáticos toleran la exposición a UV mejor que los isocianatos aromáticos en términos de bajo desarrollo de color tras la exposición.

Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen diisocianatos de alfa-, omega-alkileno que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, tales como 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecano, diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetil-hexametileno, diisocianato de 2-metil-1,5-pentametileno y similares.

Los ejemplos de poliisocianatos cicloalifáticos apropiados incluyen diisocianato de diciticlohexilmetano (comercialmente disponible como Desmodur™ W de Bayer Corporation), diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,4-ciclohexano, 1,3-bis-(isocianatometil) ciclohexano y similares.

- 5 Los ejemplos de poliisocianatos aralifáticos incluyen diisocianato de m-tetrametil xilileno, diisocianato de p-tetrametil xilileno, diisocianato de 1,4-xilileno, diisocianato de 1,3-xilileno y similares.

(ii) Compuestos que Contienen Hidrógeno Activo

- 10 Se puede usar cualquier compuesto que proporcione un fuente de hidrógeno activo para reaccionar con los grupos isocianato por medio de la siguiente reacción:  $\text{-NCO} + \text{H-X} \rightarrow \text{-NH-C(=O)-X}$ , como compuesto que contiene hidrógeno activo de la presente invención. Los ejemplos incluyen, pero no de forma limitativa, polioles, politioles y poliaminas.

- 15 "Poliol" en el presente contexto significa un producto que tiene una media de aproximadamente dos o más grupos hidroxilo por molécula (por ejemplo, un poliol reactivo de isocianato). Los ejemplos incluyen productos de bajo peso molecular denominados "prolongadores" con un peso molecular medio expresado en número menor de 500 Dalton tal como polioles alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, especialmente dioles, que tienen 2-20 átomos de carbono, más normalmente 2-10 átomos de carbono, así como también "macroglicoles", es decir, polioles poliméricos que  
 20 tienen pesos moleculares de al menos 500 Dalton, más normalmente de 1.000-10.000 Dalton o incluso 1.000-6.000 Dalton. Los ejemplos de dichos macroglicoles incluyen poli(polioles de éster) que incluyen alquidas, poli(polioles de éter), poli(polioles de carbonato), polihidroxi poliéster amidas, policaprolactonas que contienen hidroxilo, polímeros acrílicos que contienen hidroxilo, epóxidos que contienen hidroxilo, polihidroxi policarbonatos, polihidroxi poliacetales, polihidroxi polioéteres, poli(polioles de siloxano), poli(polioles de siloxano etoxilado), poli(polioles de butadieno) y poli(polioles de butadieno hidrogenados), poli(polioles de isobutileno), poli(polioles de acrilato),  
 25 poliésteres halogenados y poliéteres, y similares y sus mezclas. Se prefieren los poli(polioles de éster), poli(polioles de éter), poli(polioles de carbonato), poli(polioles de siloxano) y los poli(polioles de siloxano etoxilados).

- 30 En una realización, resulta deseable disponer de un 20 o 25 a un 55 o 60 % en peso de polioles reactivos de isocianato incorporados en el componente de prepolímero o poliuretano. En una realización, estos tienen un peso molecular medio expresado en número por encima de 500 Dalton por mol. En una realización, resulta deseable disponer de uno de los polioles procedente de, o caracterizado como poli(propilen glicol) poliol, por ejemplo, poli(óxido de propileno). En una realización, resulta deseable que la relación en peso de poli(propilen glicol) poliol con respecto a otros polioles sea de 10:90 a 90:10.

- 35 Normalmente, los polio(polioles de éster) son productos de esterificación preparados por medio de la reacción de poli(ácidos carboxílicos) orgánicos o sus anhídridos con un exceso estequiométrico de un diol o dioles. Los ejemplos de polioles apropiados para su uso en la reacción incluyen poli(adipato de glicol), poli(tereftalato de etileno) polioles, poli(polioles de caprolactona), polioles alquídicos, polioles ortoftálicos, polioles sulfonados y fosfonados y similares y sus mezclas.

- 40 Los dioles usados en la preparación de los poli(polioles de éster) incluyen alquilen glicoles, por ejemplo, etilen glicol, 1,2- y 1,3-propilen glicoles, 1,2-, 1,3- y 1,4-butilen glicoles, hexano dioles, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y otros glicoles tales como bisfenol A, ciclohexano diol, ciclohexano dimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dietilen glicol, trietilen glicol, tetraetilen glicol, polietilen glicol, dipropilen glicol, polipropilen glicol, dibutilen glicol, polibutilen glicol, dimerato diol, bisfenoles hidroxilados, poliéter glicoles, dioles halogenados, y similares, y sus mezclas. Los dioles preferidos incluyen etilen glicol, dietilen glicol, butilen glicol, hexano diol y neopentil glicol.

- 50 Los ácidos carboxílicos apropiados usados en la preparación de poli(polioles de éster) 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 clorendico, ácido 1,2,4-butano-tricarboxílico, ácido ftálico, los isómeros de ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácidos grasos diméricos tales como ácido oleico, y similares, y sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos preferidos usados en la  
 55 preparación de los poli(polioles de éster) incluyen ácidos dibásicos alifáticos y/o aromáticos.

- Los polioles particularmente interesantes son poli(dioles de éster), es decir, cualquier compuesto que contenga el grupo  $\text{-C(=O)-O-}$ . Los ejemplos incluyen poli(adipato de butanodiol), caprolactonas, polioles que contienen ácido, poliésteres preparados a partir de hexano diol, ácido adípico y ácido isoftálico tal como poliéster de isoftalato y adipato de hexano, poli(dioles de éster) de ácido adípico de hexano diol y neopentil glicol, por ejemplo, Piothane 67-3000 HAI, Piothane 67-500 HAI, Piothane 67-3000 HNA (Panoram Industries) y Piothane 67-1000 HNA; así como también poli(dioles de éster) de ácido adípico y anhídrido maleico de propilen glicol, por ejemplo, Piothane 50-1000 PMA; y poli(dioles de éster) de ácido fumárico de neopentil glicol y hexano diol, por ejemplo, Piothane 67-500 HNF. Otros poli(dioles de éster) incluyen Rucoflex™. S1015-35, S-1040-35 y S-1040-110 (Bayer Corporation).

65



Los poli(poliol de éter) que se pueden usar como compuesto que contiene hidrógeno activo de acuerdo con la presente invención contienen el grupo  $-C-O-C-$ . Se pueden obtener de forma conocida por medio de la reacción de (A) los compuestos de partida que contienen átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua o los dioles explicados para preparar los poli(poliol de éter), y (B) óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, tetrahidrofurano, epíclorhidrina, y similares, y sus mezclas. Los poliéteres preferidos incluyen poli(propileno glicol), politetrahidrofurano y copolímeros de poli(etileno glicol) y poli(propileno glicol).

Los poli(poliol de carbonato) incluyen los 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, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol y similares, y sus mezclas con (B) diarilcarbonatos tales como difenilcarbonato o fosgeno. También se pueden usar poli(poliol de carbonato) alifáticos y cicloalifáticos.

Los polihidroxi poliacetales útiles incluyen los compuestos que se pueden preparar a partir de la reacción de (A) aldehídos, tales como formaldehído y similares, y (B) glicoles tales como dietilenglicol, trietileno glicol, 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano etoxilado, 1,6-hexanodiol y similares. Los poliacetales también se pueden preparar por medio de polimerización de acetales cíclicos.

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

Las diaminas y poliaminas están entre los compuestos preferidos útiles en la preparación de las poli(amidas de éter) y poliamidas anteriormente mencionadas. Las diaminas apropiadas y poliaminas 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-trimetilciclohexano (isoforona diamina o IPDA), bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-propilendiamina, hidrazina, urea, hidrazidas de amino ácido, hidrazidas de ácidos semicarbazidocarboxílicos, bis-hidrazidas y bis-semicarbazidas, dietileno triamina, trietileno tetramina, tetraetileno pentamina, pentaetileno hexamina, N,N,N-tris-(2-aminoetil)amina, N-(2-piperazinoetil)-etileno diamina, N,N'-bis-(2-aminoetil)-piperazina, N,N,N-tris-(2-aminoetil)etileno diamina, N-[N-(2-aminoetil)-2-amino-etil]-N'-(2-aminoetil)-piperazina, N-(2-aminoetil)-N'-(2-piperazinoetil)-etileno diamina, N,N-bis-(2-aminoetil)-N-(2-piperazinoetil)amina, N,N-bis-(2-piperazinoetil)-amina, polietileno iminas, iminobispropilamina, guanidina, melanina, N-(2-aminoetil)-1,3-propano diamina, 3,3'-diaminobencidina, 2,4,6-triaminopirimidina, polioxipropileno aminas, tetrapropileno pentamina, tripropileno tetramina, N,N-bis-(6-aminohexil)amina, N,N'-bis-(3-aminopropil)etileno diamina y 2,4-bis-(4'-aminobencil)-anilina y similares y sus mezclas. Las diaminas preferidas y poliaminas incluyen 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforona diamina o IPDA), bis-(4-aminociclohexil)-m-etano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, etileno diamina, dietileno triamina, trietileno tetramina, tetraetileno pentamina y pentaetileno hexamina, y similares y sus mezclas. Otras diaminas apropiadas y poliaminas incluyen Jeffamine™ D-2000 y D-4000, que son polipropileno glicoles con terminación de amina, que difieren únicamente en peso molecular, y que estaban disponibles en Huntsman Chemical Company.

Los alquileo glicoles de peso molecular bajo (por ejemplo, glicerol, trimetilol propano, etc.) se pueden usar como agentes de ramificación de uretano. La ramificación puede proporcionar propiedades beneficiosas a un polímero de uretano y pueden proporcionar grupos terminales funcionales adicionales (reactivos) (generalmente por encima de 2 y van desde oligómeros lineales hasta oligómeros ramificados o polímero) para cada polímero o prepolímero de uretano.

### (iii) Compuestos Mejoradores de la Aptitud de Dispersión en Agua

Generalmente, los poliuretanos son hidrófobos y no aptos para dispersión en agua. De acuerdo con la invención, por tanto, al menos se incluye un compuesto mejorador de la aptitud de dispersión en agua (es decir, monómero), que tiene al menos, un grupo iónico o potencialmente iónico hidrófilo (por ejemplo, poli(óxido de etileno)) en el prepolímero de poliuretano para contribuir a la dispersión del prepolímero de poliuretano así como el poliuretano sometido a prolongación de cadena preparado a partir del mismo en agua, mejorando de este modo la estabilidad de las dispersiones preparadas de este modo. Con frecuencia, estos son dioles y poliols que contienen una funcionalidad mejoradora de la aptitud de dispersión en agua. Con frecuencia, estos tienen un peso molecular medio expresado en número menor de 500 si son ionizables. En una realización, la composición contiene de un 1 o 2 a un 10 o 12 % en peso de un diol, poliolo o poliols o sus combinaciones que portan grupos de hidrógeno activo y que contienen un grupo dispersante de agua ionizable o potencialmente ionizable solubilizado bien en b) un monómero vinílico o c) un poliolo reactivo o una de sus combinaciones. Normalmente, esto se hace incorporando un compuesto que porta al menos un grupo hidrófilo o un grupo que puede hacerse hidrófilo (por ejemplo, por medio de modificaciones químicas tales como neutralización) para dar lugar a una cadena polimérica. Estos compuestos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o zwitteriónica o sus combinaciones. Por ejemplo, los grupos

aniónicos tales como grupos de ácido carboxílico se pueden incorporar al prepolímero en una forma inactiva y posteriormente se activan por medio de un compuesto formador de sal, tal como una amina terciaria definida más completamente con anterioridad, con el fin de crear un prepolímero que tenga un número de 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 mg de KOH/g. También se pueden hacer reaccionar los compuestos mejoradores de la aptitud de dispersión en agua en la cadena principal del prepolímero a través de enlaces de uretano o enlaces de urea, incluyendo óxido de etileno hidrófilo terminal o lateral o unidades ureido.

Los compuestos mejoradores de la aptitud de dispersión en agua de particular interés son los que pueden incorporar grupos carboxilo en el prepolímero. Normalmente, proceden de ácidos hidroxil-carboxílicos que tienen la fórmula general  $(HO)_xQ(COOH)_y$ , donde Q es un radical de hidrocarburo lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, x e y son de 1 a 3. Los ejemplos de dichos ácidos hidroxil-carboxílicos incluyen ácidos dimetilolpropanoico (DMPA), ácido dimetilol butanoico (DMBA) (el más preferido), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido dihidroximálico, ácido dihidroxitartárico, y similares, y sus mezclas. Los ácidos dihidroxil-carboxílicos son más preferidos con ácido dimetilolpropanoico (DMPA) y ácido dimetilol butanoico (DMBA) siendo más preferidos que los otros.

Los compuestos mejoradores de la aptitud de dispersión en agua pueden incluir componentes de poliol polimérico que contienen grupos aniónicos colgantes que se pueden polimerizar para dar lugar a una cadena principal prepolimérica para conferir características dispersables en agua al poliuretano después de la prolongación de cadena. La expresión poliol polimérico funcional aniónico incluye poli(poliol de éster), poli(poliol de éter) aniónicos y poli(poliol de carbonato) aniónicos. Estos polioles incluyen restos que contienen átomos de hidrógeno activo. Dichos polioles que contienen grupos aniónicos se describen en la patente de Estados Unidos N°. 5.334.690.

Otros grupos de compuestos mejoradores de la aptitud de dispersión en agua de particular interés son monómeros hidrófilos de cadena lateral (componentes no iónicos mejoradores de la aptitud de dispersión). Algunos ejemplos incluyen polímeros y copolímeros de óxido de alquileo donde los grupos de óxido de alquileo tienen de 2 a 10 átomos de carbono como se muestra, por ejemplo, en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Publicada N°. 20030195293 de Noveon, Inc. para mezclas de poliuretano transpirables.

Otros compuestos apropiados mejoradores de la aptitud de dispersión en agua incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido sulfoisoftálico (este componente preferentemente se incorpora como parte de un poliéster), polietilén glicol y similares y sus mezclas.

#### (iv) Compuestos que Tienen al Menos Un Grupo Funcional Apto para Reticulación

Los compuestos que tienen al menos un grupo funcional apto para reticulación también se pueden incorporar en los prepolímeros de poliuretano de la presente invención, si se desea. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen los que tienen grupos carboxílicos, carbonilo, amina, hidroxilo, epoxi, acetoacetoxi, urea-formaldehído, auto-oxidativos que reticulan por medio de oxidación, grupos etilénicamente insaturados opcionalmente con activación de UV, grupos olefínicos e hidrazida, isocianatos bloqueados y similares, y mezclas de dichos grupos y los mismos grupos en formas protegidas (de manera que la reticulación se puede retardar hasta que la composición se encuentre en su aplicación (por ejemplo, aplicado a un sustrato) y haya tenido lugar la coalescencia de las partículas) que puede revertirse de nuevo hasta los grupos originales de los cuales proceden (para la reticulación en el momento deseado).

Otros compuestos apropiados que proporcionan aptitud de reticulación incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico y similares y sus mezclas.

#### (v) Catalizadores

El prepolímero se puede formar sin el uso de un catalizador si se desea.

#### (vi) Proporciones de los Ingredientes

Normalmente, el prepolímero producido en la presente invención tiene terminación de isocianato. Para esta finalidad, la relación de isocianato con respecto a hidrógeno activo en la formación del prepolímero normalmente varía de 1,3/1 a 2,5/1, en una realización de 1,5/1 a 2,1/1 y en otra realización de 1,65/1 a 2/1.

La cantidad normal de compuesto mejorador de la aptitud de dispersión en agua (la totalidad de los iónicos y no iónicos) en el prepolímero será de hasta un 50 % en peso, más normalmente de un 2 % en peso a un 30 % en peso, y de manera más especial de un 2 % en peso a un 10 % en peso, basado en el peso total del prepolímero.

La cantidad de compuestos opcionales que tienen grupos funcionales aptos para reticulación en el prepolímero normalmente es de hasta 1 miliequivalente, preferentemente de 0,05 a 1 miliequivalente, y más preferentemente de 0,1 a 0,8 miliequivalentes por gramo de poliuretano final en base de peso seco. En una realización, la composición está sustancialmente libre de aceites vegetales insaturados descritos en el documento WO 2006/047746 como

polioles modificados en los párrafos 0016 a 0025. Sustancialmente libre puede ser de menos de un 5 % en peso, de manera deseable menos de 1 % en peso, y preferentemente menos de un 0,1 o un 0,01 % en peso, basado en el peso de los componentes formadores de película (es decir, una dispersión menor de agua y disolventes orgánicos fácilmente volátiles).

5 Cuando las composiciones de la invención incorporan compuesto(s) de polihidrazina no vinílica no poliuretánica (o polihidrazona) y/o compuesto(s) de polihidrazina de uretano oligomérico (o polihidrazona), el nivel de dicho(s) compuesto(s) de polihidrazina (o polihidrazona) en una realización es el 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 moles 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 apropiados (o polihidrazona) incluyen bishidrazidas de ácido dicarboxílico de fórmula



15 y bis-hidrazonas de ácido dicarboxílico de fórmula



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

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

### Fabricación del Prepolímero

35 Las dispersiones acuosas de las partículas de la composición de poliuretano están formadas de acuerdo con la presente invención por medio de formación de un prepolímero de poliuretano con una molécula de policetona, y dispersando esta mezcla en el medio acuoso.

Normalmente, la formación del prepolímero se hace por medio de polimerización en bloque o en solución de los ingredientes del prepolímero. De este modo, los ingredientes que forman el prepolímero, por ejemplo, el(los) poliisocianato(s), el(los) compuesto(s) que contienen hidrógeno activo, y/o el(los) compuesto(s) mejorador de la aptitud de dispersión en agua, se combinan para formar el prepolímero. Alternativamente, los oligómeros/moléculas funcionales de cetona opcionales 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 solución/bloque o después de la misma durante el proceso formador de la dispersión. En la presente divulgación, se divulga y reivindica la opción del proceso de mezclar por separado el componente iónico mejorador de la aptitud de dispersión (por ejemplo, ácido dimetilolpropanoico (DMPA) y ácido dimetilol butanoico (DMBA)) con uno o más de los polioles para obtener una mezcla uniforme del componente mejorador de la aptitud de dispersión (que de lo contrario podría ser sólido).

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

### 55 Dispersión en un Medio Acuoso

Una vez que se forma el prepolímero de poliuretano, se dispersa en un medio acuoso para formar una dispersión de la mezcla. En al presente divulgación, el uso de un disolvente de modificación de tensión superficial se muestra específicamente como modificación. Este componente puede ubicarse por sí mismo en la interfaz entre el agua y el prepolímero o la interfaz del prepolímero con el agua. Su función es disminuir la tensión superficial que lo hace más fácil de crear una fase dispersada con la fase continua de tamaño de partícula pequeño (mayor área superficial en la interfaz). Si la(s) molécula(s) con funcionalidad(es) de cetona/oligómero(s) se combinan con el prepolímero al tiempo que está en forma de una masa oleófila continua en lugar de partículas o gotas discretas en agua, las partículas dispersadas que se forman están formadas por una mezcla íntima de molécula(s)/oligómero(s) con funcionalidad de cetona y prepolímero.

La dispersión del prepolímero en el medio acuoso se puede llevar a cabo por medio de cualquier técnica convencional, de la misma forma que se dispersan en agua otros prepolímeros de poliuretano realizados por medio de polimerización en solución o en bloque. Normalmente, esto se hace por medio de combinación de la mezcla prepolimérica con agua por medio de mezcla. Cuando se emplea polimerización con disolvente, el disolvente y los otros componentes volátiles se pueden destilar opcionalmente a partir de la dispersión final, si se desea. Se puede añadir un prolongador de cadena y/o el resto con funcionalidad de hidrazina para hacer reaccionar con el grupo cetona en esta etapa o con posterioridad.

En una realización de la invención, donde el prepolímero incluye suficiente compuesto mejorador de la aptitud de dispersión en agua para formar una dispersión estable sin emulsionantes añadidos (tensioactivos), la dispersión se puede preparar sin dichos compuestos, es decir, sustancialmente libre de tensioactivos, si se desea. La ventaja de este enfoque es que los revestimientos u otros productos formados a partir de poliuretano exhiben menos sensibilidad en agua, mejor formación de película, menos formación de espuma y una menor proliferación de mohos, bacterias y similares.

### Neutralización de Prepolímero

En estos ejemplos en los cuales el prepolímero incluye compuestos mejoradores de la aptitud de dispersión en agua que producen grupos carboxilo colgantes, estos grupos carboxilo pueden convertirse en aniones de carboxilato para mejorar la aptitud de dispersión en agua del prepolímero.

Los agentes de neutralización apropiados para esta finalidad incluyen aminas terciarias, hidróxidos metálicos, hidróxido de amonio, fosfinas, y otros agentes bien conocidos por los expertos en la técnica. Las aminas terciarias y el hidróxido de amonio resultan preferidos, tal como trietil amina (TEA), dimetil etanolamina (DMEA), N-metil morfolina y similares, y sus mezclas. Se reconoce que las aminas primarias y secundarias se pueden usar en lugar de las aminas terciarias, si presentan un impedimento estérico suficiente para evitar la interferencia con el proceso de prolongación de cadena.

### Prolongación de Cadena

Las dispersiones de la composición de poliuretano en agua producidas como se ha descrito anteriormente se pueden usar como tal, si se desea. Alternativamente, se pueden someter a prolongación de cadena para convertir los prepolímeros de las partículas compuestas en poliuretanos más complejos.

Como agente de prolongación de cadena, al menos uno de agua, poliamina orgánica o inorgánica que tiene una media de 2 o más grupos amina primaria y/o secundaria, polioles funcionales de amina, ureas o sus combinaciones resultan apropiados para su uso en la presente invención. Las aminas orgánicas apropiadas para su uso como agente de prolongación de cadena incluyen dietil triamina (DETA), etilen diamina (EDA), meta-xililendiamina (MXDA), aminoetil etanolamina (AEEA), 2-metil pentano diamina y similares y sus mezclas. También resulta apropiada para la práctica de la invención propilen diamina, butilen diamina, hexametilen diamina, ciclohexilen diamina, fenilen diamina, toliilen diamina, 3,3-clorobencideno, 4,4'-metilen-bis-(2-cloroanilina), 3,3-cloro-4,4-diamino difenilmetano, aminas primarias y/o secundarias sulfonadas y similares y sus mezclas. Las aminas inorgánicas apropiadas incluyen hidrazina, hidrazinas sustituidas y productos de reacción de hidrazina y similares, y sus mezclas. Las ureas apropiadas incluyen ureas y sus derivados, y similares, y sus mezclas. La hidrazina es la más preferida o hidrazina combinada con otros agentes de prolongación de cadena, preferentemente los solubles en agua tal como etilen diamina y se usa del modo más preferido como solución en agua. La cantidad de agente de prolongación de cadena, que se puede añadir antes o después de la dispersión, normalmente varía de 0,5 a 1,15 equivalentes basado en los equivalentes disponibles de isocianato.

### Ingredientes Adicionales y Características

Los prepolímeros de poliuretano, los poliuretanos de producto producidos a partir de los mismos, y las dispersiones acuosas de composición acuosa prepolimérica de la presente invención como se han descrito anteriormente se pueden preparar con diversos ingredientes adicionales y características de acuerdo con una tecnología conocida de poliuretano. Los ejemplos incluyen:

#### Ramificación de Polímero

La ramificación del último producto polimérico, así como del prepolímero, se puede lograr para contribuir a la resistencia de tracción y mejorar la resistencia a la deformación plástica, es decir, recuperación completa o casi completa de su longitud original tras estiramiento. En este sentido, véase la Solicitud de Patente de Estados Unidos Publicada N°. 20030195293.

### Compuestos Monofuncionales que Contienen Hidrógeno Activo

Los prepolímeros de la presente invención también se pueden preparar con compuestos monofuncionales que contienen hidrógeno activo para mejorar la aptitud de dispersión del prepolímero en el medio acuoso y conferir otras propiedades útiles, por ejemplo, aptitud de reticulación, así como para ajustar la morfología y reología del polímero cuando se reviste sobre un sustrato, como también se describe en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Publicada N°. 20030195293 anteriormente mencionada.

### Plastificantes

Los prepolímeros de poliuretano y los productos finales de poliuretano de la presente invención se pueden preparar en presencia de un plastificante. El plastificante se puede añadir en cualquier momento durante la separación del prepolímero o dispersión o al poliuretano durante o después de su fabricación. Los plastificantes bien conocidos en la técnica pueden estar seleccionados para su uso en la presente invención de acuerdo con parámetros tales como compatibilidad con el poliuretano particular y propiedades deseadas de la composición final deseada. Véase, el documento WO 02/08327 A1, así como también la Solicitud de Patente de Estados Unidos Publicada N°. 20030195293 anteriormente mencionada.

### Otros Aditivos para la Preparación de las Dispersiones

Otros aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica también se pueden usar para contribuir a la preparación de las dispersiones de la presente invención. Dichos aditivos incluyen estabilizadores, desespumantes, antioxidantes (por ejemplo, Irganox 1010), absorbedores UV, carbodiimidias, activadores, agentes de curado, estabilizadores tales como carbodiimida, colorantes, pigmentos, agentes de neutralización, espesantes, plastificantes reactivos y no reactivos, agentes de coalescencia, ceras, agentes de deslizamiento y de liberación, agentes antimicrobianos, tensoactivos tales como Pluronic™ F68-LF e IGEPAL™ CO630 y tensoactivos de silicona, metales, agentes de coalescencia, sales, aditivos de retardador de llama (por ejemplo, óxido de antimonio), antiozonantes y similares. Se pueden añadir opcionalmente según resulte apropiado antes y/o durante el procesado de las dispersiones de la presente invención para dar lugar a productos terminados como se sabe bien por parte de los expertos en la técnica. Los aditivos también se pueden usar según resulte apropiado para preparar artículos o tratar otros productos (tales como por medio de impregnación, saturación, pulverización, revestimiento o similares). Las dispersiones de la presente invención normalmente tienen un contenido total de sólidos de al menos un 20 % en peso, preferentemente al menos un 25 % en peso y más preferentemente al menos un 30 % en peso.

### Mezclas con Otros Polímeros y Dispersiones Poliméricas

Las dispersiones de la presente invención se pueden combinar con polímeros comerciales y dispersiones poliméricas por medio de métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. Dichos polímeros y dispersiones incluyen los descritos en la Publicación WIPO WO 02/02657 A2, la patente de Estados Unidos N°. 4.920.176, la patente de Estados Unidos N.º 4.292.420, la patente de Estados Unidos N.º 6.020.438, la patente de Estados Unidos N.º 6.017.997 y un artículo de revisión de D. P. Tate y T. W. Bethea, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 2, p. 537.

Similarmente, las dispersiones de la presente invención se pueden formar por medio de dispersión de la mezcla prepolimérica en una dispersión acuosa previamente formada de otro polímero o polímeros y/o nanopartículas. En otras palabras, el medio acuoso donde se dispersa la mezcla prepolimérica de acuerdo con la presente invención puede ser una dispersión acuosa previamente formada de otro polímero o polímeros incluyendo los preparados por medio de técnicas de polimerización en emulsión o suspensión y/o nanopartículas (o viceversa donde se dispersa otro uretano en la dispersión de uretano de la invención).

### Híbridos (vinilo/acrílico)

Los monómeros insaturados de las dispersiones acuosas de la presente invención se pueden polimerizar por medio de fuentes de radicales libres para formar un polímero vinílico/acrílico dentro de la partícula de poliuretano. Vinilo es un término muy genérico para monómeros insaturados (con frecuencia que tienen una insaturación alfa-beta) de polímeros procedentes de esos monómeros. Acrílico se refiere a ácido acrílico, acrilatos (que son ésteres de ácido acrílico) y alcacrilatos tales como metacrilatos y etacrilatos. Se puede añadir material polimerizable por medio de radicales libres adicionales (monómeros insaturados) a los monómeros insaturados ya presentes en la dispersión prepolimérica ya sea para copolimerizar con los monómeros ya presentes o para polimerizar posteriormente en un segundo o tercer polímero vinílico en la misma partícula. Las partículas originales se pueden usar como partículas seminales para la polimerización. Esto se puede llevar a cabo por medio de formación de las dispersiones acuosas del material compuesto de poliuretano de la manera descrita anteriormente y después polimerización de los monómeros adicionales por medio de polimerización en emulsión o suspensión en presencia de estas suspensiones, es decir, con las dispersiones de la invención mezclándose con los monómeros adicionales antes de completar la polimerización. Los híbridos de poliuretano y los acrílicos se pueden formar para aprovechar este enfoque. En una realización, la relación en peso de polímeros procedentes de monómeros vinílicos con respecto a polímeros de

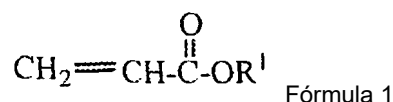
uretano normalmente es de 10:90 a 90:10. En otra realización, es de 20:80 a 80:20 y en una tercera realización de 30:70 a 70:30.

Otra forma de preparar polímeros híbridos de acuerdo con la presente invención es incluir monómeros etilénicamente insaturados en el sistema de reacción de prepolímero de poliuretano y provocar que estos monómeros polimericen, al mismo tiempo o después de que el polímero se disperse en el medio acuoso. En este enfoque, los monómeros etilénicamente insaturados actúan como diluyente durante la formación del prepolímero. En el medio acuoso, estos monómeros etilénicamente insaturados pueden polimerizarse hasta completar la reacción, con o sin la adición de monómeros adicionales. Los híbridos de poliuretanos y acrílicos se pueden preparar para aprovechar este enfoque, también. Este tipo de tecnología se muestra en la patente de Estados Unidos N.º 4.644.030; la patente de Estados Unidos N.º 4.730.021; la patente de Estados Unidos N.º 5.137.961; y la patente de Estados Unidos N.º 5.371.133. Otro híbrido de uretano-acrílico se conoce con frecuencia como acrílico-uretano de aleación sintética, donde se dispersa un polímero de uretano en una dispersión polimérica acuosa o emulsión. Esto se muestra en el documento WO 98/38249 y en la patente de Estados Unidos N.º 6.022.925.

Una variación de método para preparar copolímeros acrílicos-uretano de acuerdo con la presente invención ya sea por inclusión de monómeros etilénicamente insaturados en el sistema de reacción de prepolímero de poliuretano y/o por adición de los mismos a la dispersión polimérica final y para provocar que estos monómeros polimericen con el poliuretano después de dispersar el prepolímero en el medio acuoso se describe en el documento WO 06020281 A1. En este enfoque, los monómeros etilénicamente insaturados se hacen reaccionar en la cadena principal de poliuretano por medio de un agente RAFT (transferencia de cadena de fragmentación-adición reversible) que contiene funcionalidad de hidroxilo que se incorpora en el poliuretano de la invención durante la formación del prepolímero usando métodos convencionales de polimerización por radicales libres. Esto contrasta con el enfoque compuesto o "híbrido acrílico-uretano" previamente descrito donde los polímeros acrílicos y de uretano permanecen la mayor parte como cadenas poliméricas individuales a menos que se incorporen puntos de injerto (grupos insaturados, particularmente grupos insaturados activados) en el poliuretano. El polímero acrílico puede potencialmente llegar a experimentar injerto aleatorio en el poliuretano durante la polimerización por radicales libres por medio de abstracción de hidrógeno sobre la cadena principal de poliuretano.

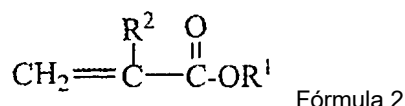
El polímero acrílico o copolímero puede proceder de una variedad de monómeros insaturados tales como acrilato, (alc)acrilato de alquilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, estireno, butadieno, acetato de vinilo y monómeros que contienen ácido insaturado.

Los diversos acrilatos de alquilo (o ésteres o ácido acrílico) tienen la fórmula



donde R<sup>1</sup> es un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 15 átomos de carbono, un grupo alcoxilquilo que contiene un total de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, un grupo cianoalquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo hidroxilquilo que contiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono. La estructura de alquilo puede contener configuraciones de carbono primario, secundario o terciario y normalmente contiene de 1 a 10 átomos de carbono, prefiriéndose 2 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de dichos ésteres acrílicos incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de isoamilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-metilpentilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-decilo, acrilato de n-dodecilo, acrilato de n-actadecilo y similares. Los ejemplos preferidos incluyen etilacrilato, acrilato de butilo, acrilato de 2-etil hexilo y similares.

Los diversos alcacrilatos de alquilo (o ésteres de ácido alcacrílico) tienen la fórmula



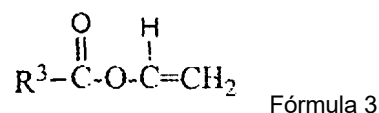
donde R<sup>1</sup> es como se ha explicado anteriormente con respecto a la Fórmula 1 y R<sup>2</sup> es un alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, de manera deseable 1 o 2 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente metilo. Los ejemplos de diversos (alc)acrilatos de alquilo incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de metoximetilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de etoxietilo, acrilato de butoxi etilo, acrilato de etoxipropilo y similares. Los derivados incluyen acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo y similares. También se pueden utilizar las mezclas de dos o más de los monómeros anteriores.

Los monómeros que contienen ácido insaturado incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, acrilato de 2-carboetilo y similares. Se prefiere ácido acrílico. También se pueden usar los semi ésteres de los ácidos carboxílicos anteriores como monómeros donde la parte de éster es de manera deseable un alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono y los ejemplos específicos incluyen maleato de mono metilo, fumarato de mono metilo, itaconato de mono metilo y similares.

Se pueden utilizar otros monómeros co-polimerizables (etilénicamente insaturados) en menores cantidades para preparar los copolímeros que incluyen monómeros estirénicos (como comonómero en el látex de acrilato), monómeros de tipo cloruro de vinilo, monómeros de tipo acrilonitrilo, diversos monómeros de éster vinílico, diversos monómeros de acrilamidas, diversas acrilamidas de alquino y similares. Considerando los monómeros estirénicos (por un lado como monómeros primario en los polímeros de estireno-butadieno o como co-monómero en los polímeros de acrilato), con frecuencia se denominan compuestos aromáticos con sustitución de vinilo (monómeros estirénicos) e incluyen estireno, estireno con sustitución de alquilo, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno y sus derivados de alquilo, cicloalquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, en los cuales el número total de átomos de carbono en los sustituyentes combinados es generalmente de 8 a aproximadamente 12. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen 3-metilestireno, 3-metiltolueno; alfa-metilestireno; 4-n-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-dodecil-estireno, 4-ciclohexilestireno; 2-etil-4-bencil-estireno; 4-metoxi-estireno; 4-dimetilaminoestireno; 3,5-difenoxiestireno; 4-p-tolilestireno; 4-fenilestireno; 4,5-dimetil-1-vinilnaftaleno; 3-n-propil-2-vinil-naftaleno y similares. Se prefiere estireno.

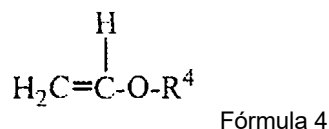
Los monómeros de tipo cloruro de vinilo incluyen cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y similares.

Los ésteres vinílicos pueden generalmente venir representados por medio de la fórmula siguiente



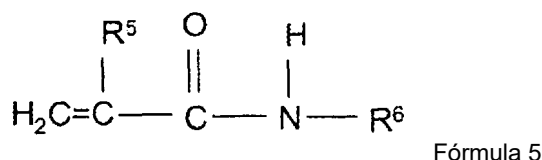
donde R<sup>3</sup> es un alquilo, que generalmente tiene de 1 a aproximadamente 10 o 12 átomos de carbono, prefiriéndose de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Por consiguiente, los ésteres vinílicos incluyen formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, valerato de vinilo y similares. Los ésteres vinílicos con grupos R<sup>3</sup> grandes incluyen monómeros de versatato de vinilo, tales como Veo VA-P, Veo Va-10 y Veo Va-11.

Los diversos ésteres vinílicos pueden venir representados por la fórmula



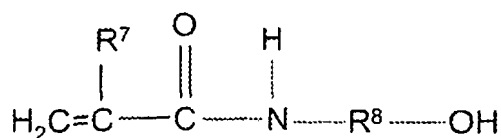
donde R<sup>4</sup> es de manera deseable un alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen éter metil vinílico, éter etil vinílico, éter butil vinílico y similares, prefiriéndose éter metil vinílico.

Se pueden utilizar los monómeros de tipo acrilonitrilo incluyen acrilonitrilo, o metacrilonitrilo o etacrilonitrilo y similares. Los monómeros de acrilamida que se pueden polimerizar para formar un copolímero generalmente tienen la siguiente fórmula



donde R<sup>5</sup> es H o metilo y R<sup>6</sup> es generalmente hidrógeno o un alquilo, cadena lineal o ramificada, que tiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen acrilamida, etil acrilamida, butil acrilamida, terc-octil acrilamida y similares. A diferencia de otros monómeros opcionales, se pueden utilizar una o más acrilamidas en grandes cantidades tal como hasta aproximadamente un 20 % en peso del copolímero y de manera deseable de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 10 por ciento en peso.

Las alquenol acrilamidas pueden generalmente tener la fórmula



Fórmula 6

donde R<sup>7</sup> es H o metilo, R<sup>8</sup> puede ser hidrógeno y preferentemente es un alquilo, cadena lineal o ramificada, que tiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono y de manera deseable de 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de alquenoil acrilámidos incluyen metanol acrilamida, etanol acrilamida, propanol acrilamida, metilol metacrilamida y similares.

Las acrilámidos funcionalizadas también se pueden utilizar. Los ejemplos de tales acrilámidos incluyen AMPS®, es decir, ácido acrilamidometilpropano sulfónico, DMAPMA, es decir, dimetilaminopropil metacrilamida, y similares.

Los comonómeros que contienen carbonilo se pueden copolimerizar con los monómeros anteriormente mencionados para preparar polímeros acrílicos o vinílicos. Los ejemplos de monómeros que contienen carbonilo que se pueden mencionar incluyen acroleína, metacroleína, diacetona-acrilamida, crotonaldehído, 4-vinilbenzaldehído, alquil vinil cetonas de 4 a 7 átomos de carbono tales como metil vinil cetona, y acriloxi- y metacriloxi-alquil propanoles de fórmula H<sub>2</sub>C-C(R<sup>3</sup>)-C(O)-O-C(R<sup>4</sup>)-H-C(R<sup>5</sup>)(R<sup>6</sup>)-C(O)H donde R<sup>3</sup> es H o metilo. Los ejemplos adicionales incluyen acrilamidopivaldehído, metacrilamidopivaldehído, 3-acrilamidometil-anisalaldehído, acrilato de diacetona, acrilato de acetonoilo, metacrilato de diacetona, acetoactoxietilmetacrilato, acetilacetato de 2-hidroxipropilacrilato y acetilacetato de butanodiolacrilato. Más detalles sobre el uso de éstos monómeros están en la patente de Estados Unidos 4.983.662.

Los polímeros también se pueden polimerizar por medio de uno o más iniciadores de radicales libres para formar uno o más copolímeros diferentes sensibles a álcalis de la presente invención. Los iniciadores de radicales libres convencionales conocidos en la técnica y en la bibliografía se pueden utilizar para iniciar la polimerización de diversos de los monómeros anteriormente mencionados o co-monómeros para formar un polímero o copolímero. Dichos iniciadores de radicales libres generalmente incluyen persulfatos, peróxidos y compuestos azo, así como también combinaciones redox y fuentes de radiación. Los ejemplos de iniciadores de persulfato preferidos incluyen persulfato de potasio, persulfato de sodio, o persulfato de amonio y similares. La polimerización por radicales libres puede ser una polimerización en emulsión, en bloque, en solución o en dispersión, etc.

Generalmente, se puede utilizar cualquier tipo de sistema de iniciador de peróxido, azo, redox, o relacionado. Los sistemas de peróxido incluyen peróxido de dicumilo, hidroperóxido de cumeno, perbenzoato de t-butilo, bis(t-butilperoxi)diisopropil benceno, hidroperóxido de diisopropil benceno y 4,4-bis(t-butilperoxi) valerato de n-butilo, así como también valerato de benzoilo e hidroperóxido de t-butilo y similares. Se prefieren hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de diisopropil benceno. Los iniciadores azo incluyen 2,2'-azobis(isobutironitrilo)(AIBN) e iniciadores azo relacionados.

Los polímeros y copolímeros se pueden preparar utilizando agentes de transferencia de cadena/modificadores de propiedades físicas poliméricas. Los agentes convencionales de transferencia de cadena se pueden utilizar tal como diversos mercaptanos, por ejemplo tioetanol mercaptano, hidroxil etil mercaptano, diversos productos de reacción de ésteres de alquilo de mercaptano con ácido acídico o con ácido tioglicólico, y similares, donde el grupo alquilo tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Otro agente de transferencia de cadena apropiado es ácido beta mercaptopropiónico y sus ésteres tales como butil-3mercaptopropionato.

Otra técnica consiste en dispersar un prepolímero de isocianato en una dispersión de polímero de polietileno de base acuosa como se muestra en el documento WO 98/38249.

### Composiciones de Base Acuosa de Poliuretano Aptas para Curado por Energía

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

### Métodos de Fabricación Alternativos

Anteriormente se ha descrito una forma normal donde se pueden preparar las dispersiones de la presente invención, es decir, por medio de formación de una mezcla prepolimérica en ausencia sustancial de agua y después dispersando la mezcla en un medio acuoso con mezcla. También se pueden usar otras formas conocidas de preparación de las dispersiones de poliuretano acuosas para preparar las dispersiones de la presente invención. Los



ejemplos son

(i) Mezcla por Cizalla

5 La dispersión del prepolímero por medio de fuerzas de cizalla con emulsionantes (emulsionantes externos, tales como tensioactivos, o emulsionantes internos que tienen grupos aniónicos, catiónicos y/o zwitteriónicos como parte de o que cuelgan de la cadena principal de poliuretano, y/o como grupos terminales sobre la cadena principal de poliuretano).

10 (ii) Proceso de Acetona

Se forma un prepolímero con o sin la presencia de acetona, MEK y/o disolventes polares que son no reactivos y se destilan fácilmente. Los prepolímeros se diluyen más en dichos disolventes según sea necesario, y opcionalmente se someten a prolongación de cadena con un compuesto que contiene hidrógeno activo. Se añade agua al poliuretano (opcionalmente sometido a prolongación de cadena o durante la prolongación de cadena para controlar la viscosidad), y los disolventes se destilan. Una variación de este proceso sería someter a prolongación de cadena el prepolímero tras su dispersión en agua o en agua que contienen el agente de prolongación de cadena.

20 (iii) Proceso de Dispersión de Fundido

Se forma un prepolímero con terminación de isocianato, y después se hace reaccionar con un exceso de amoníaco o urea para formar un oligómero de bajo peso molecular que tiene urea terminal o grupos biuret. Este oligómero se dispersa en agua y se somete a prolongación de cadena por medio de metilación de los grupos biuret con formaldehído.

25 (iv) Procesos de Cetimina y Cetazina

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

(v) Polimerización de Proceso Continuo

35 Se forma un prepolímero con terminación de isocianato. Este prepolímero se bombea a través de un cabezal(es) de mezcla de alta cizalla y se dispersa en agua y después se somete a prolongación de cadena en dicho(s) cabezal(es) de mezcla, o se dispersa y se somete a prolongación de cadena de forma simultánea en dicho(s) cabezal(es) de mezcla. Esto se logra por medio de múltiples corrientes que consiste en el prepolímero (o el prepolímero neutralizado), agente de neutralización opcional, agua, y agente de prolongación de cadena opcional y/o tensioactivo.

40 (vi) Proceso de Alimentación Inverso

45 Se introducen agua y agente(s) de neutralización opcional(es) y/o amina(s) de prolongación de cadena en el prepolímero bajo agitación. El prepolímero se puede neutralizar antes de la adición de agua y/o agentes de prolongación de cadena de diamina.

**Aplicaciones**

50 Las dispersiones acuosas de partículas compuestas de poliuretano de la presente invención, tanto en el prepolímero como en la forma sometida a prolongación de cadena, son útiles para preparar revestimientos, adhesivos y películas para sustratos porosos y no porosos tales como papeles, materiales no tejidos, textiles, cuero, madera, hormigón, mampostería, metales con o sin imprimación, plásticos (por ejemplo polipropileno, poliéster, poliuretano), envolturas domésticas y otros materiales de construcción, fibra de vidrio, artículos poliméricos, equipos de protección personal (tales como prendas de protección frente a materiales peligrosos, incluyendo máscaras para la cara, cortinas médicas y batas, y mecanismos de evacuación para bomberos) y similares. Las aplicaciones incluyen papeles y materiales no tejidos; materiales fibrosos; películas, láminas, materiales compuestos, y otros artículos; tintas y aglutinantes de impresión; flóculos y otros adhesivos; y productos para higiene personal tales como protección cutánea, cuidado capilar y productos para el cuidado de uñas; aplicaciones para semillas y ganado; y similares. Una realización preferida es el uso de un revestimiento exterior o interior resistente al rayado y al desgaste, tal como revestimientos de plástico para vehículos y/o materiales electrónicos de consumo y/o revestimientos para pavimentos de madera. Como composición de revestimiento, se pueden aplicar por parte de los consumidores o profesionales por medio de cualquier método convencional que incluye cepillado, inmersión, revestimiento de flujo, pulverización y similares.

65 Se puede revestir cualquier material fibroso, impregnar o tratar con las composiciones de la presente invención por medio de métodos bien conocidos por los expertos en la técnica, incluyendo alfombras así como textiles usados en

prendas de ropa, tapicerías, tiendas de campaña, toldos y similares. Los textiles apropiados incluyen materiales tejidos, hilos, y mezclas, ya sean tejidos, no tejidos o tricotados y ya sean naturales, sintéticos o regenerados. Los ejemplos de textiles apropiados incluyen acetato de celulosa, acrílicos, lana, algodón, yute, lino, poliésteres, poliamidas, celulosa regenerada (Rayón) y similares.

Las composiciones de la presente invención se pueden usar como adhesivos o para aumentar o complementar los tipos adhesivos bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, las propiedades adhesivas particulares se pueden lograr variando el tipo y cantidad del(de los) isocianato(s); tipo, cantidad y peso molecular del(de los) poli(ol(es)); y cantidad de las unidades de cadena lateral de poli(óxido de alquileo).

Además, los principios de la presente invención se pueden aplicar a otras tecnologías para la fabricación de dispersiones acuosas de poliuretano. Por ejemplo, la presente invención se puede aplicar a la técnica de fabricación de dispersiones de poliuretano plastificadas descritas en la patente de Estados Unidos N.º 6.576.702, por medio de adición de plastificantes a los prepolímeros de poliuretano descritos en esa patente antes de la dispersión en el medio acuoso. Similarmente, la presente invención se puede aplicar a la técnica de fabricación de dispersiones de poliuretano transpirables (es decir, dispersiones que forman capas de poliuretanos transpirables) descritas en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º 20030195293, así como también la técnica de fabricación de dispersiones de poliuretano de núcleo-cubierta descritas en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Publicada N.º 20050004306.

Los componentes y abreviaturas usados:

- a. MDI = mezcla isomérica de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano y diisocianato de 2,2'-difenilmetano
- b. TDI = mezcla isomérica de diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno
- c. BHT = hidroxitolueno butilado o 2,6-di-terc-butil-p-cresol
- d. MMA = monómero de metacrilato de metilo
- e. Piothane® 67-1000 HNCA (OH# = 124,0) = diol de poliéster de ácido adípico de neopentil glicol y hexano diol.
- f. PPG 425 = poli(poliol de óxido de propileno) de PM de aproximadamente 425
- g. PPG 75 = poli(poliol de óxido de propileno) de PM de aproximadamente 725
- h. DMEA = dimetiletanolamina

#### **Ejemplo 1; Dispersión Acrílica-Poliuretano Aromático de la Invención:**

Se preparó un prepolímero por medio de combinación de los puntos 3-7 de los ingredientes siguientes a 20-30 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, agitador de cabecera y entrada de gas. La reacción 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 hasta 50-54 °C y se mantuvo en este valor durante 60 minutos y después se ajustó a 35-40 °C. El punto 2 se homogeneizó con el punto 1 a una temperatura elevada (por ejemplo, 95 °C). La temperatura de los puntos 1 y 2 se fijó entre 60 °C y 70 °C y posteriormente se añadió al reactor que contenía los puntos 3-7 a una tasa para mantener la mezcla de reacción a una temperatura < 54 °C. La temperatura se mantuvo en 48-51 °C durante 0,5-1 hora o hasta alcanzar un % de NCO teórico como viene indicado por valoración de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el valor de NCO teórico, se dispersó brevemente con posterioridad como se describe a continuación.

#### **Receta 1**

Punto N.º	Material	Partes
1	Piothane 67-1000 HNA (OH# = 124,0)	183,3
2	Ácido dimetilolbutanoico	33,3
3	PPG725	43,7
4	MMA	145
5	BHT	0,2
6	MDI	102,9
7	TDI	71,7

Se dispersó el prepolímero resultante con terminación de isocianato (aproximadamente 468 g), con la mezcla por cizalla apropiada, en aproximadamente 50 minutos en 736 g de agua desionizada que contenía 29,0 partes de hidrazina hidratada (35 % de contenido de hidrazina), 24,6 partes de DMEA y 30,5 g de éter mono-n-butílico de di-etilén glicol (butil carbitol), manteniendo la temperatura del prepolímero en 50 °C. La temperatura de la dispersión se controló entre 21-28 °C durante el proceso de dispersión. Se permitió la mezcla de la dispersión durante 40-50 minutos, después se ajustó la temperatura de la dispersión en 33-36 °C y se añadieron 0,5 partes de una solución de complejo Fe-EDTA al 1 % (pH > 7,2) y se añadieron 7,0 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo al 3,5 % acuoso seguido de la adición lenta de 11,6 partes de ácido eritórbito acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. La tabla siguiente (Tabla 1) muestra las propiedades resultantes de la dispersión acrílica-poliuretano.

**Ejemplo 2:** Dispersión Acrílica-Poliuretano Aromática de la Invención;

Este es similar al ejemplo 1 pero se usa un disolvente diferente en la fase acuosa de la dispersión del Ejemplo 1. Se dispersó la misma composición de prepolímero (aproximadamente 467 g) preparada por medio del mismo proceso del Ejemplo 1 en 869 g de agua desionizada que contenía 29,4 partes de hidrazina hidratada (contenido de hidrazina de un 35 %), 24,6 partes de DMEA y 30,5 g de éter mono-n-butílico de di-propilen glicol en 50 minutos. El prepolímero se mantuvo a 50 °C al tiempo que se dispersaba y la temperatura del agua se controló entre 21-28. Se permitió la mezcla de la dispersión durante 40-50 minutos, después se ajustó la temperatura de la dispersión en 33-36 °C y se añadieron 0,5 partes de una solución de complejo de Fe-EDTA al 1 % (pH > 7,2) y 7,0 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo al 3,5 % acuoso seguido de la adición lenta de 11,6 partes de ácido eritórbito acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. Las propiedades de la dispersión resultante acrílico-poliuretano se muestran en la tabla siguiente (Tabla 1).

**Ejemplo 3:** Dispersión Acrílica-Poliuretano Comparativa;

Este ejemplo demuestra el efecto del disolvente (éter mono-n-butílico de di-etilen glicol del ejemplo 1) usado en la fase acuosa de la dispersión del Ejemplo 1. La misma composición de prepolímero (466 g) preparada por medio del mismo proceso que en el Ejemplo 1 se dispersó en 736 g de agua desionizada que contenía 29,0 partes de hidrazina hidratada (contenido de hidrazina de un 35 %) y 24,6 partes de DMEA en 50 minutos. El prepolímero se mantuvo a 50 °C y se controló la temperatura del agua entre 21-28 °C. Se permitió la mezcla de la dispersión durante 40-50 minutos, después se ajustó la temperatura de la dispersión en 33-36 °C y se añadieron 0,5 partes de una solución de complejo de Fe-EDTA al 1 % (pH > 7,2) y 7,0 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo al 3,5 % acuoso seguido de adición lenta de 11,6 partes de un ácido eritórbito acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. Las propiedades acrílicas-poliuretano resultantes se muestran en la tabla siguiente (Tabla 1).

**Ejemplo 4:** Dispersión Acrílica-Poliuretano Aromática de la Invención;

Se preparó un prepolímero por medio de combinación de los puntos 3-7 de los ingredientes siguientes a 20-30 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, agitador de cabecera y entrada de gas. La reacción 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 hasta 50-54 °C y se mantuvo en este valor durante 60 minutos y después se ajustó a 35-40 °C. El punto 2 se homogeneizó con el punto 1 a una temperatura elevada. La temperatura de los puntos 1 y 2 se ajustó entre 60 °C y 70 °C y posteriormente se añadió al reactor que contenía los puntos 3-7 a una tasa para mantener la mezcla de reacción a una temperatura < 54 °C. La temperatura se mantuvo en 48-51 °C durante 0,5-1 hora o hasta alcanzar un % de NCO teórico como viene indicado por valoración de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el valor de NCO teórico, se dispersó brevemente con posterioridad como se describe a continuación.

**Receta 4**

Punto N.º	Material	Partes
1	Piothane 67-1000 HNA (OH# = 124,0)	176,1
2	Ácido dimetilolbutanoico	33,3
3	PPG425	41,9
4	MMA	146
5	BHT	0,2
6	MDI	109,7
7	TDI	76,4

Se dispersó el prepolímero resultante con terminación de isocianato (584 g) en 50 minutos en 979 g de agua desionizada que contenía 30,7 partes de hidrazina hidratada (35 % de contenido de hidrazina), 24,7 partes de DMEA y 30,7 g de éter mono-n-butílico de di-etilen glicol (butil carbitol), manteniendo la temperatura del prepolímero en 50 °C. La temperatura de la dispersión se controló entre 21-28 °C durante el proceso de dispersión. Se permitió la mezcla de la dispersión durante 40-50 minutos, después se ajustó la temperatura de la dispersión en 33-36 °C y se añadieron 0,5 partes de una solución de complejo Fe-EDTA al 1 % (pH > 7,2) y se añadieron 7,0 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo al 3,5 % acuoso seguido de la adición lenta de 11,6 partes de ácido eritórbito acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. La tabla siguiente (Tabla 1) muestra las propiedades resultantes de la dispersión acrílica-poliuretano.

**Ejemplo 5:** Dispersión Acrílica-Poliuretano Comparativa;

Este ejemplo demuestra el efecto de usar un tensioactivo (lauril sulfato de sodio) en lugar del disolvente (éter mono-n-butílico de di-etilen glicol del ejemplo 1) usado en la fase acuosa de la dispersión del Ejemplo 4. La misma composición de prepolímero (584 g) preparada por medio del mismo proceso que en el Ejemplo 1 se dispersó en 979 g de agua desionizada que contenía 30,7 partes de hidrazina hidratada (contenido de hidrazina de un 35 %), 4,6 partes de lauril sulfato de sodio y 24,7 partes de DMEA en 50 minutos. El prepolímero se mantuvo a 50 °C mientras

se dispersaba y se controló la temperatura del agua entre 21-28 °C. Se permitió la mezcla de la dispersión durante 40-50 minutos, después se ajustó la temperatura de la dispersión en 33-36 °C y se añadieron 0,5 partes de una solución de complejo de Fe-EDTA al 1 % (pH > 7,2) y 7,0 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo al 3,5 % acuoso seguido de adición lenta de 11,6 partes de un ácido eritórico acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. Las propiedades acrílicas-poliuretano resultantes se muestran en la tabla siguiente (Tabla 1).

**Ejemplo 6; Síntesis del Oligómero de Poli-Cetona:**

Se preparó un oligómero con funcionalidad de poli-cetona por medio de combinación de los puntos 1-3 de los ingredientes siguientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, agitador de cabecera y entrada de gas de nitrógeno. Al tiempo que se agitada y bajo una atmósfera de nitrógeno, se elevó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 110 °C a 114 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Después se elevó la temperatura hasta 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante cuatro horas o hasta que el número de ácido fue < 1,0 (mg/g). El material final fue transparente con un tinte verde esmeralda y una viscosidad de ≈ 3.600 cps a 70 °C e un número de ácido de 0,4 mg/g.

Punto N.º	Material	Partes
1	Aceite de semilla de lino epoxidado (Plasthall ELO)	564,4
2	Ácido levulínico	249,8
3	Hycat 2000 (Cr3+ activado + catalizador)	3,80

**Ejemplo 7; Dispersión Acrílica-Poliuretano Aromática de la Invención:**

Se preparó un prepolímero por medio de combinación de los puntos 3-7 de los ingredientes siguientes a 20-30 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, agitador de cabecera y entrada de gas. La reacción 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 hasta 50-54 °C y se mantuvo en este valor durante 60 minutos y después se ajustó a 35-40 °C. El punto 2 se homogeneizó con el punto 1 a una temperatura elevada. La temperatura de los puntos 1 y 2 se ajustó entre 60 °C y 70 °C y posteriormente se añadió al reactor que contenía los puntos 3-7 a una tasa para mantener la mezcla de reacción a una temperatura < 54 °C. La temperatura se mantuvo en 48-51 °C durante 0,5-1 hora o hasta alcanzar un % de NCO teórico como viene indicado por valoración de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el valor de NCO teórico, se añadió el punto 8 y se homogeneizó en el prepolímero que se dispersó después brevemente como se describe a continuación.

**Receta 7**

Punto N.º	Material	Partes
1	Piothane 67-1000 HNA (OH# = 124,0)	126,4
2	Ácido dimetilolbutanoico	23,0
3	PPG725	30,1
4	MMA	100,0
5	BHT	0,2
6	MDI	71,0
7	TDI	49,5
8	Oligómero Poli-Cetona (del Ejemplo 6)	100

Se dispersó el prepolímero resultante con terminación de isocianato (453 g) en 50 minutos en 774 g de agua desionizada que contenía 18,0 partes de hidrazina hidratada (35 % de contenido de hidrazina), 14,4 partes de DMEA y 23,2 g de éter mono-n-butílico de di-etilen glicol (butil carbitol), manteniendo la temperatura del prepolímero en 50 °C. La temperatura de la dispersión se controló entre 21-28 °C durante el proceso de dispersión. Se permitió la mezcla de la dispersión durante 40-50 minutos, después se ajustó la temperatura de la dispersión en 33-36 °C y se añadieron 0,5 partes de una solución de complejo Fe-EDTA al 1 % (pH > 7,2) y se añadieron 7,0 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo al 3,5 % acuoso seguido de la adición lenta de 11,6 partes de ácido eritórico acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. La tabla siguiente (Tabla 1) muestra las propiedades resultantes de la dispersión acrílica-poliuretano.

**Ejemplo 8; Dispersión Acrílica-Poliuretano Aromática de la Invención:**

Se preparó un prepolímero por medio de combinación de los puntos 3-6 de los ingredientes siguientes a 20-30 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, agitador de cabecera y entrada de gas. La reacción 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 hasta 50-54 °C y se mantuvo en este valor durante 60 minutos y después se ajustó a 35-40 °C. El punto 2 se homogeneizó con el punto 1 a una temperatura elevada. La temperatura de los puntos 1 y 2 se ajustó entre 60 °C y 70 °C y posteriormente se añadió al reactor que contenía los puntos 3-6 a una tasa para mantener la mezcla de reacción a una temperatura < 54 °C. La temperatura se mantuvo en 48-51 °C durante 0,5-1 hora o hasta alcanzar un % de NCO teórico como viene indicado por valoración de una muestra pequeña. Cuando el

prepolímero alcanzó el valor de NCO teórico, se dispersó brevemente con posterioridad como se describe a continuación.

#### **Receta 8**

Punto N.º	Material	Partes
1	Piothane 67-1000 HNA (OH# = 124,0)	229,4
2	Ácido dimetilolbutanoico	33,3
3	MMA	145
4	BHT	0,2
5	MDI	100,8
6	TDI	70,2

5 Se dispersó el prepolímero resultante con terminación de isocianato (578 g) en 50 minutos en 788 g de agua desionizada que contenía 28,5 partes de hidrazina hidratada (35 % de contenido de hidrazina), 24,2 partes de DMEA y 30,1 g de éter mono-n-butílico de di-etilen glicol (butil carbitol), manteniendo la temperatura del prepolímero en 50 °C. La temperatura de la dispersión se controló entre 21-28 °C durante el proceso de dispersión. Se permitió la mezcla de la dispersión durante 40-50 minutos, después se ajustó la temperatura de la dispersión en 33-36 °C y se añadieron 0,5 partes de una solución de complejo Fe-EDTA al 1 % (pH > 7,2) y se añadieron 7,0 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo al 3,5 % acuoso seguido de la adición lenta de 11,6 partes de ácido eritórico acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. La tabla siguiente (Tabla 1) muestra las propiedades resultantes de la dispersión acrílica-poliuretano.

#### **Ejemplo 9: Dispersión Acrílica-Poliuretano Comparativa:**

20 Este ejemplo demuestra el efecto del disolvente (éter mono-n-butílico de di-etilen glicol del Ejemplo 8) usado en la fase acuosa de la dispersión del Ejemplo 8. La misma composición de prepolímero (579 g) preparada por medio del mismo proceso que en el Ejemplo 8 se dispersó en 788 g de agua desionizada que contenía 28,6 partes de hidrazina hidratada (contenido de hidrazina de un 35 %) y 24,2 partes de DMEA en 50 minutos. El prepolímero se mantuvo a 50 °C y se controló la temperatura del agua entre 21-28 °C. Se permitió la mezcla de la dispersión durante 40-50 minutos, después se ajustó la temperatura de la dispersión en 33-36 °C y se añadieron 0,5 partes de una solución de complejo de Fe-EDTA al 1 % (pH > 7,2) y 7,0 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo al 3,5 % acuoso seguido de adición lenta de 11,6 partes de un ácido eritórico acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. Las propiedades acrílicas-poliuretano resultantes se muestran en la tabla siguiente (Tabla 1).

#### **Ejemplo 10; Dispersión Acrílica-Poliuretano Aromática Comparativa:**

30 Esta composición es similar a la usada en el Ejemplo 1. Se preparó un prepolímero por medio de combinación de los puntos 3-7 de los ingredientes siguientes a 20-30 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, agitador de cabecera y entrada de gas. La reacción se llevó a cabo bajo una corriente de aire seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. Después de añadió el punto 1 al reactor y la temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 50-54 °C y se mantuvo en este valor durante 60 minutos y después se ajustó a 40-45 °C. El punto 2 se añadió posteriormente al reactor y la temperatura del reactor se mantuvo en < 50 °C. La temperatura se mantuvo en 48-51 °C durante 1 hora y 40 minutos cuando se alcanzó el % de NCO teórico como viene indicado por valoración de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el valor de NCO teórico, se dispersó brevemente con posterioridad como se describe a continuación.

#### **Receta 10**

Punto N.º	Material	Partes
1	Piothane 67-1000 HNA (OH# = 119,1)	158,0
2	Ácido dimetilolbutanoico	28,7
3	PPG725	37,7
4	MMA	124,5
5	BHT	0,2
6	MDI	87,3
7	TDI	60,8

45 Se dispersó el prepolímero resultante con terminación de isocianato (aproximadamente 442,3 g) en aproximadamente 50 minutos en 740 g de agua desionizada que contenía 21,8 partes de hidrazina hidratada (35 % de contenido de hidrazina), 18,6 partes de DMEA y 23,2 g de éter mono-n-butílico de di-etilen glicol (butil carbitol), manteniendo la temperatura del prepolímero en 50 °C. La temperatura de la dispersión se controló entre 21-28 °C durante el proceso de dispersión. Se permitió la mezcla de la dispersión durante 40-50 minutos, después se ajustó la temperatura de la dispersión en 33-36 °C y se añadieron 0,4 partes de una solución de complejo Fe-EDTA al 1 % (pH > 7,2) y se añadieron 6,0 partes de hidrógeno peróxido de terc-butilo al 3,5 % acuoso seguido de la adición lenta de 10 partes de ácido eritórico acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. La tabla siguiente (Tabla 1) muestra las propiedades resultantes de la dispersión acrílica-poliuretano.

Tabla 1

<u>Ejemplo N.º</u>	<u>pH</u>	<u>Visc. (cps)*</u>	<u>Sólidos (%)</u>	<u>Tamaño de partícula (nm)</u>	<u>Sedimento (%)</u>	<u>% de NCO Final vs Teórico</u>	<u>% en peso de otros disolventes (vs Sólidos)</u>
1	8,96	1140	37,6	85,7	0,1	97,8	5,0 DB
2	9,02	850	35,3	160,0	0,2	99,3	5,0 DPnB
Comparativo 3	8,99	3000	37,5	267,1	0,6	97,8	0,0
4	9,22	250	35,3	157,8	0,1	97,5	5,0 DB
Comparativo 5	9,07	390	35,8	233,6	0,3	97,5	0,0
7	8,21	150	36,3	66,6	0,0	97,8	5,0 DB
8	8,04	850	39,9	141,2	0,1	99,6	5,0 DB
Comparativo 9	8,13	345	40,5	202,4	0,8	99,6	0,0
Comparativo 10	8,7	110	35,7	116,5	1,1	97,5	5,0 DB

\*1 cps = 1 mPa·s

## REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acrílica-poliuretano aromática acuosa que contiene menos de un 5 % en peso de N-metilpirrolidona que se obtiene por medio de reacción de:
- 5 (1) un prepolímero con terminación de isocianato formado a partir de una reacción de componentes que comprenden:
- 10 a) un 20-60 % de al menos un poliisocianato aromático;
- b) un 10-90 % de monómero vinílico añadido en cualquier momento al prepolímero;
- c) un 20-60 % de al menos un poliol reactivo de isocianato que no porta grupos ionizables con un PM > 500 g/mol de media;
- 15 d) un 1-12 % de un diol, poliol o polioles o sus combinaciones que portan grupos de hidrógeno activo y que contienen un grupo de dispersión en agua ionizable o potencialmente ionizable solubilizado bien en b) o bien en c) o una de sus combinaciones y que opcionalmente también contiene un disolvente o un plastificante,
- y la dispersión contiene un poli(oligómero de cetona) que es el producto de reacción de un aceite vegetal epoxidado y ácido levulínico y/o ácido pirúvico.
- 20 2. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, donde el poliuretano se dispersó en agua que contenía un 2-20 % de un éter monoalquílico de etilen glicol o éter monoalquílico de propilen glicol basado en el peso del prepolímero que se añade.
- 25 3. Una dispersión de acuerdo con 2, donde dicho disolvente que contiene éter monoalquílico de etilen glicol es un éter monoalquílico C1-C4 de dietilenglicol.
4. Una composición de dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, donde dicho monómero vinílico se polimeriza en cualquier momento para dar lugar a un polímero vinílico y la relación de poliuretano con respecto a polímero vinílico en la dispersión acrílica-poliuretano está dentro del intervalo de 90:10 a 10:90.
- 30 5. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde dicho monómero vinílico se polimeriza en cualquier momento para dar lugar a un polímero vinílico y donde dicha dispersión contiene un resto funcional de cetona en el prepolímero con terminación de isocianato, polímero vinílico o sus combinaciones.
- 35 6. Una dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 5 que también contiene una molécula funcional de di- o poli-hidrazida.
7. Una dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 o 6 que también contiene al menos uno de una segunda funcionalidad apta para reticulación tal como un grupo apto para reticulación de manera auto-oxidativa.
- 40 8. Una dispersión de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3 donde al menos 75 por ciento en moles de los poliisocianatos totales usados para formar dicho poliuretano es dicho al menos un poliisocianato aromático.
9. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 8, donde dicho al menos un poliisocianato aromático es al menos 95 por ciento en moles de los poliisocianatos totales usados para formar dicho poliuretano.
- 45 10. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, donde dicho al menos un poliisocianato aromático comprende diisocianato de difenilmetano y/o diisocianato de tolueno.
- 50 11. Una dispersión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende al menos un 1 % en peso del diol, poliol o polioles o sus combinaciones que contienen grupos de dispersión de agua ionizables que comprenden ácido dimetilol butanoico o ácido dimetilol propanoico y opcionalmente con otros grupos de dispersión de agua.
- 55 12. Una composición de dispersión acuosa de acuerdo con las reivindicaciones anteriores donde el poliol de la reivindicación 1(c) es una combinación de a) poliol de propilen glicol y b) otro poliol seleccionado entre los grupos que consisten en poli(polioles de éster), poli(polioles de carbonato) y poli(polioles de butadieno) donde la relación de a) poliol de propilen glicol con respecto a b) otro poliol está dentro del intervalo de 10:90 a 90:10 basado en los polioles totales de a) y b).