

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 253**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08	(2006.01)	C08G 18/28	(2006.01)
C08G 18/12	(2006.01)	C08G 18/48	(2006.01)
C08G 18/72	(2006.01)	C08G 18/32	(2006.01)
C08F 283/00	(2006.01)	C09D 175/04	(2006.01)
C09D 11/00	(2014.01)	C09D 175/08	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)	C08K 3/20	(2006.01)
C08G 18/40	(2006.01)	C08J 3/00	(2006.01)
C08G 18/36	(2006.01)	B41M 5/52	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2011 PCT/US2011/058281**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12058534**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2011 E 11784850 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2632965**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano catiónico**

30 Prioridad:

29.10.2010 US 407932 P

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

19.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUBNIN, ALEXANDER V. y
MALABA, DENNIS N.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 625 253 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispersiones acuosas de poliuretano catiónico

5 Campo de la invención

La invención se refiere a la composición y fabricación de dispersiones acuosas de poliuretano catiónico (PUD), en donde la dispersabilidad y el rendimiento de los poliuretanos se potencian mediante grupos amino terciarios, es decir, grupos amina terciarios enlazados (grupos amina en la cadena lateral), opcionalmente cuaternizados. Dichas dispersiones son útiles en diversas aplicaciones, incluyendo impresión digital, sustratos receptivos de tinta, encolado de papel y fibra de vidrio, recubrimientos, adhesivos, envases, artículos médicos, artículos de cuidado personal y artículos de cuidado del hogar.

15 Antecedentes de la invención

La impresión digital, incluida la inyección de tinta y láser, es un método para reproducir una imagen o datos en un medio directamente desde un ordenador. Ambas permiten el desarrollo instantáneo y la fijación de datos o de una imagen. Aunque hay muchas ventajas, también hay algunos problemas con el uso de la tecnología digital, incluyendo problemas como la mala resistencia al agua (conocida como manchas del colorante), la retención del color y el amarilleo de áreas en blanco. Otro factor clave en la calidad de la imagen es la absorción, o cómo la tinta líquida se incorpora al medio sólido, y cómo juega un papel en la aparición de los datos finales o de la imagen. Cuando la tinta se aplica sobre el medio, debe permanecer en un punto denso, simétrico; por otra parte los puntos de la tinta comenzarán a difuminarse o se extenderán de manera irregular para cubrir un área ligeramente mayor que la impresora digital prevista. El resultado es una imagen o datos que aparecen difusos, especialmente en los bordes de los objetos y texto, que también se denomina capilaridad "wicking". Se han realizado esfuerzos para mejorar estos posibles problemas.

El documento EP 1068959A1 describe resina de poliuretano catiónico con aminas terciarias en el la cadena principal y con dichas aminas cuaternizadas con sulfato de dietilo o neutralizadas con ácido acético. No se usaron polioles y los polímeros resultantes fueron solubles en agua y se produjeron como disoluciones acuosas que contenían disolventes con bajo contenido de sólidos (20 a 30% en peso). El documento FR 2.934.777 se refiere a composiciones de poliuretano que pueden ser catiónicas o pueden hacerse catiónicas. También se refiere a procedimientos de tratamiento cosmético que utilizan dicho poliuretano.

El documento US 6.140.412, describe soluciones acuosas de poliuretano catiónico para impermeabilizar recubrimientos receptivos a chorros de tinta en donde los grupos amino terciarios en la cadena principal se neutralizan con ácido acético. Sólo se obtuvieron productos de peso molecular muy bajo (peso molecular medio ponderal inferior a 8.000 g/mol) en forma de soluciones acuosas diluidas (sólidos totales de menos del 20% en peso) que contenían dimetilformamida disolvente.

El documento US 6.358.306 describe polímeros hidrófilos, incluyendo poliuretanos, que contienen grupos amina terciarios, incluyendo en la cadena lateral, que no están neutralizados o cuaternizados. Debido a que en la síntesis se utiliza poliol de polietilenglicol soluble en agua, la demostración de la invención se limita a la polimerización en disolventes orgánicos y los productos finales son soluciones poliméricas en disolventes orgánicos. La característica única de las aminas conectadas para los productos a base de agua no estaba prevista ni demostrada.

El documento US 2008090949 dirige a las dispersiones de poliuretano catiónico en las que el grupo amina terciaria se introduce a través de un producto de reacción de compuesto diepoxídico con amina secundaria. Las limitaciones de este enfoque son que el nitrógeno terciario diana es eliminado de la cadena principal por sólo un átomo de carbono y el átomo de anclaje de la cadena principal, al que está anclada la conexión, sólo puede ser un carbono y no puede ser otro nitrógeno. Otros obstáculos significativos en la implementación de esta ruta son que requiere una etapa de síntesis adicional y, para obtener la máxima dispersabilidad, los grupos alquilo más preferidos en la amina secundaria tendrían que ser metilos; esto requeriría el manejo a temperaturas elevadas (70°C) de dimetilamina nociva y altamente inflamable que tiene un punto de ebullición = 7°C y forma mezclas explosivas con el aire. Por esta razón, la reducción a la práctica en el documento US 2008090949 se limitó a dibutilamina.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a

60 1. Una dispersión acuosa de poliuretano catiónico (PUD) que comprende una dispersión acuosa de un poliuretano que tiene un cadena principal de poliuretano con uno o más grupos amino terciarios enlazados unidos lateralmente a dicha cadena principal de poliuretano, donde dichos grupos amino terciarios están opcionalmente parcial o totalmente neutralizados o cuaternizados y en donde dichos grupos amina terciaria

están separados de dicha cadena principal de poliuretano por al menos dos átomos intermedios en su grupo de conexión.

5 2. La dispersión de la realización 1, en donde los grupos amino terciarios enlazados son incorporados al poliuretano haciendo reaccionar al menos un compuesto de grupo amino terciario que tiene dos hidrógenos reactivos con isocianato durante la síntesis de dicho poliuretano y donde dichos grupos amino terciarios neutralizados o cuaternizados forman grupos catiónicos.

10 3. La dispersión de la realización 2, en donde dicha estructura principal de poliuretano también comprende unidades repetidas de la reacción de un polioliol que tiene dos o más hidrógenos reactivos con isocianato, en donde dicho polioliol comprende al menos un poliéster polioliol, policarbonato polioliol o poliéter polioliol.

15 4. La dispersión de la realización 1, en donde el contenido total de sólidos de la dispersión acuosa de poliuretano catiónico es al menos 25% en peso.

5. La dispersión de la realización 1 comprende adicionalmente radicales estabilizantes coloidales no iónicos o zwitteriónicos unidos a dicho poliuretano.

20 6. La dispersión de la realización 2 ó 3, en donde al menos uno de dicho al menos un compuesto de grupo amino terciario que tiene dos hidrógenos activos comprendía uno o más grupos amino terciarios enlazados por compuesto.

25 7. La dispersión de cualquiera de las realizaciones 2, 3 ó 6, en donde dicho poliuretano deriva de la reacción de al menos un diisocianato alifático o aromático con dicho al menos un compuesto del grupo amino terciario.

30 8. La dispersión de cualquiera de las realizaciones previas, en donde dichos grupos amino terciarios enlazados están presentes en cantidades de 0,1 a 10 miliequivalentes por gramo de poliuretano, o en donde dichos grupos amino terciarios enlazados están presentes en cantidades de 0,3 a 3 miliequivalentes por gramo de poliuretano.

35 9. La dispersión de cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde dichos grupos amino terciarios enlazados derivan de 3-dimetilaminopropilamino-1,1'-bis-(propan-2-ol) o éter N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbisaminoetilico.

40 10. La dispersión de cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde al menos 25% de dichos grupos amino terciarios enlazados se neutralizan para formar centros catiónicos, o en donde al menos 25% de dichos grupos amino terciarios enlazados son cuaternizados para formar centros catiónicos.

45 11. La dispersión de cualquiera de las realizaciones anteriores, en donde la dispersión se mezcla con poli (alcohol vinílico).

12. Un recubrimiento a base de agua para aplicación de impresión digital que comprende la dispersión de cualquiera de las realizaciones 1 a 11.

50 13. Un método para preparar la dispersión de poliuretano (PUD) de la realización 1, haciendo reaccionar uno o más compuestos con al menos un grupo amino terciario y 2 hidrógenos activos con un diisocianato para formar un poliuretano que tiene un cadena principal de poliuretano con uno o más grupos amino terciarios enlazados, en donde el grupo amino terciario se sitúa en el compuesto del grupo amino terciario de manera que se forman grupos amino terciarios enlazados a partir de la reacción con diisocianato y al menos uno de dichos grupos amino terciarios enlazados están separados de la cadena principal de poliuretano por al menos 2 átomos.

55 14. Un método de la realización 13, en donde la dispersión de poliuretano se prepara a partir de un prepolímero de poliuretano cuya cadena se extiende durante la dispersión o después de la dispersión en agua.

15. Un sustrato receptor de tinta recubierto con la composición de cualquiera de las realizaciones 1 a 11.

60 Dichos grupos amino se neutralizan opcionalmente con un ácido y/o se cuaternizan y en donde se interpreta que enlazado indica que el grupo que contiene la amina terciaria está lateralmente pendiente de la cadena principal de uretano y dichos grupos amina terciaria están separados de dicha cadena principal de uretano por al menos dos átomos, por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno y preferiblemente carbono.

Específicamente, la presente invención se refiere a dispersión acuosa de poliuretano catiónico preferiblemente de alto peso molecular respetuosa con el medio ambiente (es decir, con contenido de disolvente sustancialmente bajo) con alto contenido en sólidos y baja viscosidad.

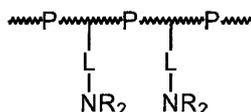
- 5 Las dispersiones se pueden utilizar para recubrimientos receptivos de tinta (p.ej., recubrimientos receptivos para tinta de chorro de tinta) que tienen propiedades superiores, tales como reducción de la capilaridad, mejora de la resistencia a la abrasión, colores no distorsionados y velocidad de secado rápido. Los recubrimientos receptivos de tinta adecuados se seleccionan entre género no tejido o textil, papel y película polimérica. Otras propiedades útiles de los uretanos de la presente invención incluyen afinidad por sustratos aniónicos y compatibilidad en forma de una
10 dispersión en agua con sustancias catiónicas e iones metálicos multivalentes que se utilizan a menudo como coadyuvantes auxiliares en la impresión digital y otras aplicaciones mencionadas en la presente solicitud.

Descripción detallada de la invención

15 Definiciones

Los siguientes términos tienen definiciones indicadas a continuación:

- 20 Grupo amina enlazado se refiere a una posición del grupo amina fuera de la cadena principal del polímero. En dicha disposición, se conectan múltiples grupos amina con dicha cadena principal a través de un espaciador. Esta topología puede representarse mediante el siguiente diagrama:



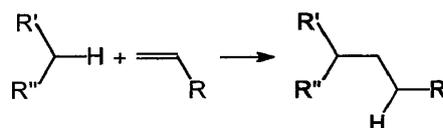
- 25 donde P designa un cadena principal de polímero de uretano, L es una conexión o un espaciador y NR₂ es una amina terciaria enlazada que puede ser neutralizada con un ácido o cuaternizada. Cada R es generalmente independientemente del otro un grupo alquilo inferior (p.ej., 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono) o una alquilamina que puede incluir otro grupo amina terciaria. Cada L puede ser un grupo conector (sustituido, lineal, ramificado, cicloalquilo, aromático o combinaciones de los mismos que pueden incluir conexiones uretano, conexiones éster y además de carbono pueden contener heteroátomos tales como oxígeno y nitrógeno). En una realización preferida y sencilla, L es generalmente etileno, propileno u otros grupos alqueno de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 4 y lo más preferiblemente de 2 o 3 átomos de carbono.
30

- 35 El término "enlazado" en la presente memoria es sinónimo de términos "unidos lateralmente", "pendiente" y "grupos de cadena lateral" que se utilizan igualmente en la bibliografía técnica. Estos grupos amina terciaria anclados lateralmente pueden ser opcionalmente neutralizados y/o cuaternizados.

- 40 Poliuretano es un término usado para describir polímeros que incluyen oligómeros (p.ej., prepolímeros) que contienen el grupo uretano, es decir, -O-C(=O)-NH-, independientemente de cómo se preparen. Como se sabe, estos poliuretanos pueden contener grupos adicionales tales como urea, alofanato, biuret, carbodiimida, oxazolidinilo, isocianurato, uretdiona, éster, éter, carbonato, hidrocarburo, fluorocarbono, alcohol, mercaptano, amina, hidrazida, siloxano, silano, cetona, olefina, etc., además de grupos uretano.

- 45 Producto final de poliuretano se refiere a la forma del poliuretano en el producto de dispersión acuosa de esta invención. Cuando el prepolímero de poliuretano tiene la cadena extendida opcionalmente, el producto de poliuretano final es este polímero de cadena extendida. Cuando el prepolímero de poliuretano no tiene la cadena extendida, el producto de poliuretano final es el propio prepolímero.

- 50 La adición de Michael es la adición nucleofílica de un carbanión u otro nucleófilo a un compuesto carbonílico insaturado:



- 55 % En peso significa el número de partes en peso de ingrediente por 100 partes en peso de composición o material (a menudo por 100 partes en peso de polímero u oligómero de uretano) del que forma parte el ingrediente. Todas las unidades estarán en % en peso a menos que se indique lo contrario.

Aquosa describe una composición que contiene una cantidad sustancial de agua. Preferiblemente acuosa significará al menos 20% en peso de agua y en una realización más preferida será al menos 50% en peso de agua basándose en agua y otros disolventes. También puede contener otros ingredientes tales como disolventes orgánicos compatibles. Por lo tanto, si los autores de la presente invención hablan de dispersión acuosa de poliuretano, quieren decir en una realización preferida que el poliuretano se dispersa en un medio líquido que es al menos 20% en peso de agua y puede contener sustancias orgánicas compatibles tales como alcohol y otros disolventes orgánicos polares.

Ausencia sustancial de agua se refiere a composiciones formadas sin la adición deliberada de cualquier cantidad significativa de agua, por ejemplo, 2% en peso o menos, aproximadamente basándose en el peso total de la composición. Típicamente, la reacción de isocianatos con polioles se lleva a cabo en ausencia sustancial de agua, ya que el agua puede reaccionar separadamente con isocianatos para formar estructuras menos deseables y menos controladas.

La ausencia sustancial de tensioactivo significa que la dispersión se prepara sin incluir deliberadamente ninguna cantidad significativa de tensioactivo (a menudo definido como especies tensioactivas de menos de 200 Mn) para suspender o dispersar la fase dispersa de la dispersión. Esto ocurre a menudo cuando hay suficientes grupos amino terciarios enlazados y/o dispersantes no iónicos anclados a la cadena principal de poliuretano para permitir que el poliuretano sea autodispersable en agua.

La cadena principal del polímero es una secuencia continua interconectada de átomos entre el primer átomo de la primera unidad repetitiva y el último átomo de la última unidad repetitiva. Los átomos que están pendientes de la cadena principal tales como los grupos metilo en TDI o poli(óxido de 1,2-propileno) se considerarán radicales pendientes y no átomos de cadena principal.

La presente invención se refiere a dispersiones de poliuretano catiónicas para su uso en aplicaciones de impresión digital a base de agua en las que se han incorporado aminas enlazadas a la cadena en uretano. Sin limitar el alcance de la invención, los autores de la presente invención formulan la hipótesis de que las aminas terciarias enlazadas son monómeros dispersantes más eficaces que las aminas en cadena debido a que el grupo amina se retira de la cadena principal permitiendo una mejor hidratación. Por la misma razón, estos grupos amina tienen mayor grado de movilidad y son más fácilmente accesibles para su interacción con ingredientes aniónicos en las aplicaciones previstas. Los espaciadores, que son más largos que un átomo, son particularmente preferidos cuando el monómero de amina enlazado se convierte en una parte del segmento duro. Las interacciones de enlaces de hidrógeno fuertes y de van-der-Waals pueden atrapar la amina terciaria, por lo que los espaciadores más largos permiten que la amina terciaria se aleje del dominio del segmento duro y se vuelva más móvil y accesible para las interacciones. Una subclase importante de las aminas enlazadas son los monómeros con más de un grupo amina terciaria en una molécula. Las diaminas son monómeros dispersantes más eficaces que las monoaminas debido a que pueden llevar una densidad de carga local más alta.

Existen dos formas de impartir la carga catiónica: Neutralización por ácidos y cuaternización por haluros orgánicos, sulfatos y oxiranos (epóxidos). A diferencia de la neutralización, la cuaternización es permanente. La formación de sales con ácidos es reversible, especialmente si el ácido es volátil (*p.ej.*, Ácido acético o ácido clorhídrico). Las sales de aminas vuelven a la forma no neutralizada durante el secado, y el polímero se vuelve resistente al agua, proporcionando un rendimiento superior.

Poliuretanos

Los poliuretanos de esta invención se forman a partir de al menos un poliisocianato y al menos un compuesto reactivo con NCO.

Se puede usar cualquier compuesto que proporcione una fuente de hidrógeno activo para reaccionar con grupos isocianato a través de la siguiente reacción: $-NCO + H-X \rightarrow -NH-C(=O)-X$, como compuesto reactivo con NCO en esta invención. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, polioles, politioles y poliaminas.

Isocianatos

Los poliisocianatos adecuados tienen un promedio de dos o más grupos isocianato, preferiblemente un promedio de dos a cuatro grupos isocianato por molécula e incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, así como productos de su oligomerización, usados solos o en mezclas de dos o más. Los diisocianatos son más preferidos, pero se pueden usar incluso isocianatos monofuncionales, por ejemplo, como agentes de control del peso molecular.

Los ejemplos específicos de poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen alfa,omega-alquilendiisocianatos 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, diisocianato de lisina y similares. Pueden usarse poliisocianatos que tienen menos de 5 átomos de carbono, pero son menos preferidos debido a su alta volatilidad y toxicidad. Los poliisocianatos alifáticos preferidos incluyen 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, y diisocianato de 2,4,4-trimetil-hexametileno.

Los ejemplos específicos de poliisocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclohexano, bis-(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, triisocianato de ciclohexano, sus isómeros y similares. Los poliisocianatos cicloalifáticos preferidos incluyen diisocianato de dicitlohexilmetano y diisocianato de isoforona.

Los ejemplos específicos de poliisocianatos aralifáticos adecuados incluyen diisocianato de m-tetrametilxilileno, diisocianato de p-tetrametilxilileno, diisocianato de 1,4-xilileno, diisocianato de 1,3-xilileno, y similares. Un poliisocianato aralifático preferido es el diisocianato de tetrametilxilileno.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen diisocianato de difenilmetileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de fenileno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de tetrahidronaftaleno, diisocianato de bifenileno, diisocianato de dimetilbifenileno, diisocianato de diclorobifenileno, triisocianato de trifenilmetano, sus isómeros y similares. Los poliisocianatos aromáticos preferidos incluyen diisocianato de 4,4'-difenilmetileno y diisocianato de tolueno.

Los ejemplos de isocianatos heterocíclicos adecuados incluyen isocianato de 5,5'-metilenbisfurfurilo y isocianato de 5,5'-isopropilidenbisfurfurilo.

También se pueden usar dímeros, trímeros y oligómeros de los isocianatos anteriormente mencionados. Los ejemplos incluyen MDI polimérico.

Los isocianatos se pueden usar solos o combinando dos o más.

Razón NCO:OH

Normalmente, el prepolímero producido en la presente invención estará terminado en isocianato. Para este propósito, la proporción de equivalentes de isocianato respecto al hidrógeno activo en el prepolímero varía típicamente de 1,3/1 a 2,5/1, preferiblemente de 1,5/1 a 2,1/1, y más preferiblemente de 1,7/1 a 2/1.

También se puede preparar un prepolímero terminado en OH si se desea. En este caso, se utiliza un exceso de equivalentes de OH sobre NCO.

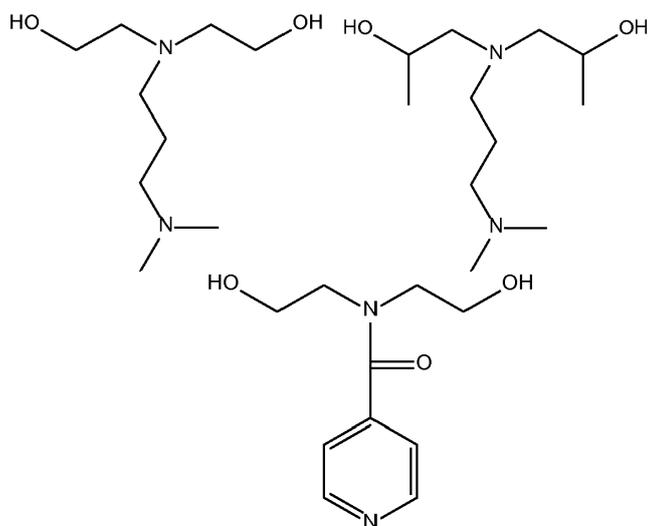
Monómeros enlazados

Los poliuretanos catiónicos contienen centros catiónicos incorporados y/o unidos a la cadena principal. Tales centros catiónicos incluyen grupos amonio, fosfonio y sulfonio. Estos grupos se pueden incorporar en el polímero en la forma iónica u, opcionalmente, pueden ser generados por post-neutralización o post-cuaternización de los radicales correspondientes de nitrógeno, fósforo o azufre. Se puede usar la combinación de todos los grupos anteriores, así como su combinación con estabilización no iónica. También se pueden incorporar grupos aniónicos en el polímero que producen composiciones zwitteriónicas.

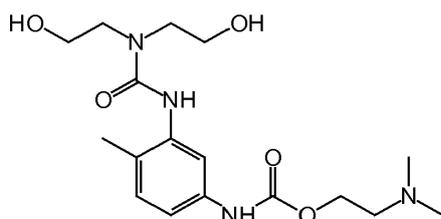
En una realización, se obtiene un centro catiónico a partir de la reacción en el poliuretano (a través de reacciones de isocianato convencionales con grupos reactivos con isocianato en los grupos amina terciaria) de uno o más compuestos que tienen un grupo amino terciario enlazado de forma que, cuando dicho compuesto se incorpora al poliuretano, el átomo de nitrógeno terciario enlazado está separado por al menos dos átomos del átomo más cercano de la cadena principal de poliuretano. Es más preferido que el átomo de nitrógeno terciario esté separado por al menos dos átomos (más preferiblemente al menos tres átomos) del átomo más cercano de la cadena principal de poliuretano.

En una realización, se prefiere que los compuestos que tengan un grupo amino terciario enlazado contengan, de promedio, dos grupos reactivos que pueden participar en la construcción del poliuretano de la presente invención.

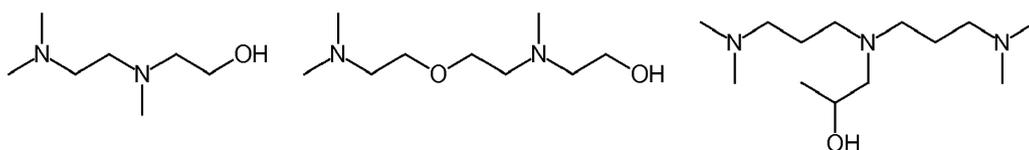
Los ejemplos de monómeros de amina enlazados preferidos incluyen 1,1'-[[3-(dimetilamino)propil]imino]-bis-2-etanol, 1,1'-[[3-(dimetilamino)propil]imino]-bis-2-propanol (Jeffcat[®] DPA de Hunstman) y N,N-bis-(2-hidroxiethyl)-isonicotinamida (BIN):



5 Los monómeros con aminas o sales cuaternarias enlazadas pueden prepararse haciendo reaccionar aminas terciarias o sales de amonio cuaternario, que contienen grupos reactivos con NCO, con diisocianatos seguido de reacción con dialcanolamina. Por ejemplo, haciendo reaccionar TDI con 2-dimetilaminoetanol seguido de reacción con dietanolamina, se puede obtener el siguiente monómero:



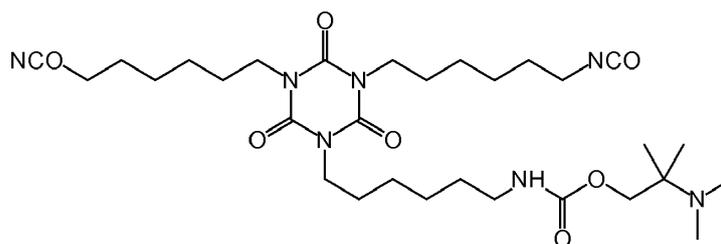
10 Los ejemplos de derivados dialquilamino adecuados para esta ruta incluyen dialquilaminoetanol, dialquilaminopropanol, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, N,N-dialquilpropilendiamina, N,N-dialquil hexametilendiamina y aminas disponibles de Huntsman bajo el nombre comercial Jeffcat[®] tal como ZF-10, Z-110, ZR-50:



15 Esta ruta puede beneficiarse del uso de diisocianatos asimétricos tales como TDI e IPDI con diferentes reactividades de dos grupos isocianato que permite una mayor selectividad de la primera y la segunda etapas.

20 En lugar de dialcanolaminas, se pueden usar dialquil diaminoalquilenos asimétricos produciendo monómeros de uretano-urea con amina enlazada. Los ejemplos incluyen dimetilaminopropilamina y dimetilaminohexilamina.

25 Las aminas enlazadas se pueden incorporar al poliuretano como parte de un monómero de isocianato. Este último puede obtenerse haciendo reaccionar los dialquilamino monoalcoholes y monoaminas anteriormente mencionados con di-, tri- y poliisocianatos. Por ejemplo, haciendo reaccionar el trímero de HDI con 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol (DMAMP) se puede obtener el siguiente diisocianato:

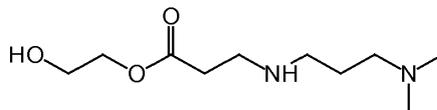


También se pueden preparar monómeros con aminas o sales cuaternarias a través de la adición de Michael de aminas adecuadas tales como dietanolamina sobre monómeros acrílicos. Los ejemplos de monómeros con grupos amino terciarios son metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA, Mhoromer[®] BM 601 de Evonik); Metacrilato de 3-dimetilamino-2,2-dimetil-propilo (DMADMPMA) y N,N-dimetilaminopropil acrilamida. Estos pueden convertirse en un monómero catiónico en el punto deseado mediante neutralización y/o cuaternización.

Los ejemplos de monómeros catiónicos adecuados para la adición de Michael son:

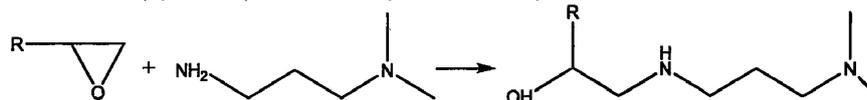
- Metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo - sal cuaternaria de cloruro de metilo (AGEFLEX de Ciba[®] FM1Q80MC o MHOROMER de Evonik[®] BM 606)
- Sal cuaternaria de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo-cloruro de metilo (AGEFLEX[®] FA1Q80MC)
- Metilsulfato de metacriloxietiltrimetilamonio (AGEFLEX[®] FA1Q80DMS.)
- Sal cuaternaria de N,N-dimetilaminopropil acrilamida-cloruro de metilo. También pueden utilizarse análogos de fosfina si estuvieran disponibles.

Otra variante de la adición de Michael puede producir monómeros de amina enlazados cuando los acrilatos de hidroxialquilo reaccionan con N,N-dialquil alquilendiaminas. Así, la reacción de acrilato de 2-hidroxietilo con N,N-dimetil propilendiamina produce el siguiente monómero:



El reemplazo del acrilato de 2-hidroxietilo por monoacrilato de glicerol, monoacrilato de trimetilolpropano o diacrilato de pentaeritritol dará como resultado dioles con aminas enlazadas.

En otra realización, los monómeros de aminoalcoholes con grupos amino terciarios enlazados pueden sintetizarse haciendo reaccionar oxiranos (epóxidos) con los dialquil diaminoalquilenos asimétricos anteriormente mencionados:



Los monómeros enlazados descritos anteriormente se pueden usar en la síntesis de poliuretano como extendedores de cadena o como componentes de poliéster o polieter poliol similares a los polioles VORANOL[™] VORACTIV[™] de Dow. Estos últimos pueden utilizarse combinados con monómeros enlazados o por sí solos.

Los monómeros enlazados descritos en esta descripción también pueden usarse combinados con cualquier otro grupo amino terciario (enlazado o no enlazado) que puede contener sustituyentes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

La naturaleza catiónica también se puede impartir o mejorar mediante reacciones post-polimerización tales como, por ejemplo, reacción de compuestos de epoxi-amonio cuaternario con grupo carboxílico de unidad monomérica de DMPA.

El número de grupos amino terciarios enlazados puede ser de 0,1 a 15 ó 20 miliequivalentes por gramo de polímero de uretano. En una realización, el límite inferior es 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 o 0,6 miliequivalentes/gramo y el límite superior es 10, 8, 5, 4, 3, 2, 1 o menos de 1 miliequivalentes por gramo de polímero de uretano. El número de grupos amino terciarios enlazados también disminuye a medida que los grupos se cuaternizan o neutralizan con un ácido (lo que los hace más eficaces en la estabilización coloidal de la dispersión de uretano en agua). El número de grupos amino terciarios enlazados también disminuye a medida que se añaden los grupos no iónicos y/o zwitteriónicos al polímero de uretano complementando el efecto de estabilización catiónica para la estabilización coloidal de la dispersión de uretano en agua. Con el fin de facilitar el cálculo de la cantidad de grupos amino terciarios enlazados para los

intervalos anteriores, si hay múltiples grupos amino terciarios enlazados en una localización enlazada a grupos de la cadena principal de uretano, todos los grupos amino terciarios enlazados se contarán como un solo grupo amino terciario enlazado. Los grupos amino terciarios enlazados se contarán de la misma manera independientemente de si están cuaternizados o neutralizados con un componente ácido. En un ejemplo sin ningún radical de estabilización coloidal no iónico, los autores de la presente invención encontraron una estabilización coloidal muy eficaz utilizando sólo 0,87 miliequivalentes de grupos amino terciarios enlazados por gramo de polímero de uretano.

Sales cuaternarias

La amina terciaria puede ser cuaternizada con cualquier agente de cuaternización conocido. Los agentes de cuaternización preferidos son haluros de alquilo, haluros de aralquilo, carbonatos de dialquilo, sulfatos de dialquilo y epóxidos. Los agentes de cuaternización particularmente preferidos incluyen cloruro de metilo, cloruro de etilo, cloruro de bencilo, bromuro de metilo, bromuro de etilo, bromuro de bencilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno y epiclorhidrina.

Se prefiere que los grupos amina terciaria estén cuaternizados hasta cierto punto. En una realización, el grado de cuaternización del grupo de amina terciaria enlazado es >10% en moles, en otra realización >20, 25 o >30 y en realizaciones más preferidas el grado de cuaternización es >45 o >60% en moles. En la realización preferida, se cuaternizan al menos 80, al menos 85, al menos 90 o al menos 95% en moles de los grupos amino terciarios.

Sales

Las aminas terciarias pueden neutralizarse para preparar sales catiónicas con virtualmente cualquier ácido. Los ejemplos del ácido incluyen ácido acético, ácido fórmico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido bórico, ácido carbónico, ácido perclórico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, acrilato de 2-carboxietilo, ácido láctico, ácido ascórbico, glicina, alanina, leucina, norleucina, fenilalanina, serina, taurina, valina, ácido alfa-aminobutírico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido mercaptoacético, ácido salicílico, ácido pivalico, ácido cloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido cítrico, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido 1-sulfonaftaleno, ácido tartárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 5-sulfosalicílico, ácido bencenosulfónico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido o-, m- y p-toluico, ácido o-, m- y p-aminobenzoico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido fenilacético, ácido metilbencenosulfónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido oleico, ácido o-, m- y p-clorobenzoico, ácido o-, m- y p-bromobenzoico, ácido antranílico, ácido o-, m- y p-nitrobenzoico, ácido adípico, ácido caprílico, ácido caproico, ácido 1 láurico, ácido fluoroacético, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido metoxiacético, ácido dodecanosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido etilbencenosulfónico, ácido octanosulfónico, ácido hexansulfónico, ácido poliacrílico, copolímeros de ácidos acrílico, metacrílico, itacónico, maleico y fumárico.

Se prefiere que los grupos amina terciaria se neutralicen antes o durante la dispersión del poliuretano en agua hasta cierto punto. En una realización, el grado de neutralización del grupo amina terciaria enlazado es >10%, en otra realización >20, ≥25 o >30% en moles, y en realizaciones más preferidas el grado de neutralización es >45 o >60%. En una realización preferida, se neutralizan al menos 80, al menos 85, al menos 90 o al menos 95% en moles de los grupos amino terciarios. Puesto que múltiples grupos amino terciarios inhiben en algún momento la neutralización o cuaternización de los grupos amino terciarios adyacentes estrechamente espaciados, cuando los autores de la presente invención especifican cuaternización o neutralización porcentual, se referirán al porcentaje de grupos cuaternizados o neutralizados en uno o más átomos de nitrógeno del grupo enlazado (no reduciendo el porcentaje de cuaternización o neutralización debido a la inhibición de cuaternización o neutralización debido a la estrecha proximidad física). En otra realización, se puede usar un exceso de ácido sobre la amina.

La neutralización de grupos amino terciarios (enlazados) proporciona algunos beneficios o cuaternización cuando el ácido usado en la neutralización puede volatilizarse o eliminarse de otra manera de la película o versión seca de la dispersión de poliuretano. Después de la eliminación de un componente ácido volátil o separable de una amina terciaria enlazada neutralizada, la versión seca del poliuretano se vuelve menos catiónica y menos hidrófila, facilitando la fabricación de un poliuretano seco con menos adsorción de agua o naturaleza catiónica.

Se pueden utilizar combinaciones de cuaternización y neutralización.

En una realización, los ácidos no volátiles, que imparten neutralización permanente, pueden usarse solos o combinados con ácidos fugitivos. Por ejemplo, algunos ácidos pueden conferir carácter hidrófobo. Los ejemplos incluyen ácidos esteárico, hidroxiesteárico, linoleico, dimerato, abiético, sorbico, perfluorooctanoico y otros ácidos similares. Los tensioactivos de fosfato libre de ácido Dextrol™ representan otro grupo de tales ácidos.

Los ácidos adecuados para el entrecruzamiento incluyen aquellos con más de un grupo ácido tales como ácido cítrico, tartárico, dimerato, ftálico, trimetilítico, piromelítico, itacónico, maleico, fumárico, glutárico, adípico, 1,2,3,4-

butanotetracarboxílico (BTCA), etilendiaminotetraacético (EDTA), 1,2-bis(o-aminofenoxi)etano-N,N,N',N'-tetraacético (BAPTA), 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, 5-sulfoisoftálico (5-SIPA), aspártico, glutámico, poliacrílico, polimetacrílico, ácido politaconico, copolímeros de ácidos maleico y fumárico, dispersantes Carbosperse™ y Solsperse™ (Lubrizol), ácido levulínico combinado con dihidracida adípica u otra dihidrazida diácida, etcétera. Otros ácidos adecuados incluyen los ácidos utilizados en la preparación de los poliesterpolioles descritos a continuación.

Mediante el uso de otros ácidos, es posible impartir otras propiedades útiles que incluyen, pero no se limitan a:

- Ácido tetrabromoftálico - retardante de la llama,
- Ácido fosfórico, ácido isopropenilfosfónico (IPPA), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido amino tri-(metilfosfónico), ácido bis-(hexametil)triaminopenta(metilfosfónico), ácido dietilentriaminopenta(metilfosfónico), ácido 1-hidroxiethyliden-1,1-difosfónico, ácido 2-hidroxifosfonoacético - retardante de la llama y estabilidad frente a la oxidación térmica e inducida por la luz,
- Ácido 3-yodopropiónico - biocida,
- Ácidos acrílico, metacrílico e itacónico, acrilato de beta-carboxietilo (dímero de ácido acrílico), AMPS® (Lubrizol), ácido sórbico, ácido isopropenilfosfónico - curado UV/EB,
- Ácido RAFT (p.ej., tritiocarbonato de ácido S'-1-dodecil-(S')-(α,α' -dimetil- α' -acético)) e híbridos de diácido-acrílico-uretano (AU). (RAFT- agente de polimerización de transferencia por adición-fragmentación reversible).
- Propiedades hidrófobas frente al recubrimiento utilizando ácidos mono y policarboxílicos alifáticos que tienen de 8 a 50 átomos de carbono tales como ácido esteárico o ácido hidroxiesteárico. Más deseablemente, los ácidos mono o policarboxílicos tienen de 12 a 36 átomos de carbono.

Compuestos que contienen hidrógeno activo

El término "que contiene hidrógeno activo" se refiere a compuestos que son una fuente de hidrógeno activo y pueden reaccionar con grupos isocianato a través de la siguiente reacción:



El peso molecular de tales compuestos típicamente varía ampliamente de 18 g/mol para agua y 17 g/mol para amoníaco a 10.000 g/mol. Se clasifican habitualmente en dos subclases dependiendo de su peso molecular: Polioles con un peso molecular medio numérico de 500 a 10.000 g/mol y extensores de cadena con un peso molecular de 18 a 500 g/mol. Los extremos de la escala representan la realidad física: Los polioles de alto peso molecular contribuyen al segmento blando y los extensores de cadena corta contribuyen al segmento duro del poliuretano; Sin embargo, la posición exacta del divisor es algo arbitraria y se puede mover dependiendo de las circunstancias. Ambas clases se analizan a continuación con más detalle.

Polioles

El término "poliol" en el contexto de la presente invención significa cualquier producto de alto peso molecular ($M_n > 500$ g/mol), típicamente denominado poliol de cadena larga, que tiene un hidrógeno activo que puede hacerse reaccionar con isocianatos e incluye materiales que tienen un promedio de dos o más grupos hidroxilo u otros grupos reactivos con NCO por molécula.

Tales polioles de cadena larga incluyen polieterpolioles, poliéster, policarbonato y policaprolactona. Otros ejemplos incluyen poliamida, poliesteramida, poliacetato, polioéter, polisiloxano, polisiloxano etoxilado, poliéster halogenado y poliéter, polibutadieno, polibutadieno hidrogenado, poliisopreno, poliisobutileno, alquid modificados y polioéter polioles, polímeros y copolímeros acrílicos y metacrílicos que contienen grupos hidroxilo, epoxis que contienen hidroxilo, y mezclas de los mismos. Se pueden utilizar combinaciones de diferentes tipos de polioles.

Se prefieren polieterpolioles, poliesterpolioles y policarbonatopolioles.

Los polieterpolioles se obtienen de manera conocida por reacción de compuestos de partida que contienen átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua o los dioles establecidos para preparar los poliesterpolioles, con óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, tetrahidrofurano, epiclorhidrina, y mezclas de los mismos. Los poliéteres preferidos incluyen politetrahidrofurano (PTHF) y poli(propilenglicol) (PPG). Los ejemplos incluyen polioles Terathane® PTHF de Invista y dioles de PPG Acclaim™ con contenidos de monol más bajos de Arco Chemical.

Preferiblemente, los polieterpolioles proporcionan menos de 25% en peso. Más preferiblemente menos de 15% en peso y lo más preferiblemente menos de 5% en peso de unidades de poli(óxido de etileno) en la cadena principal (cadena principal) basado en el peso en seco del poliuretano final, puesto que tales unidades de poli(óxido de etileno) de la cadena principal tienden a ocasionar hinchamiento de las partículas de poliuretano en la dispersión de poliuretano a base de agua y también contribuyen a una menor resistencia a la tracción (en condiciones en mojado o

de alta humedad) de artículos fabricados a partir de la dispersión de poliuretano.

Los poliesterpolioles son típicamente productos de esterificación preparados mediante la reacción de ácidos policarboxílicos orgánicos o sus anhídridos con un exceso estequiométrico de un diol. Los ejemplos de polioles adecuados para uso en la reacción incluyen adipatos de poliglicol, polioles tereftalato de polietileno, polioles de policaprolactona, polioles ortoftálicos, polioles sulfonados y mezclas de los mismos.

Los dioles utilizados para preparar los poliesterpolioles pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos e incluyen alquilenglicoles, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicoles, 1,2-, 1,3-, 1,4- y 2,3-butilenglicoles, hexanodiol, neopentilglicol, 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, 2-butil-2-etil-prorano-1,3-diol, alcoholes Versatic™ producidos a partir de CARDURA E10P (Hexion), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol, polibutilenglicol, diol de caprolactona, dimerato diol, bisfenoles hidroxilados, polieterglicoles, dioles halogenados y similares, y mezclas de los mismos. Los dioles preferidos incluyen etilenglicol, butilenglicol, hexanodiol y neopentilglicol.

Los ácidos carboxílicos adecuados utilizados para preparar los poliesterpolioles incluyen ácidos dicarboxílicos y ácidos y anhídridos tricarboxílicos, por ejemplo ácido maleico, anhídrido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, anhídrido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido clorhídrico, ácido 1,2,4-butano-tricarboxílico, ácido ftálico, los isómeros de ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido fumárico, anhídrido y ácido tetrabromoftálico, ácidos grasos diméricos tales como ácido oleico y mezclas de los mismos. Los ácidos policarboxílicos preferidos utilizados para preparar los poliesterpolioles incluyen ácidos dibásicos alifáticos o aromáticos.

El poliesterpoliol preferido es un diol. Los dioles de poliéster preferidos incluyen poliéster diol de ácido hexanodiol neopentilglicol adípico, p.ej., Piothane™ 67-3000HNA (Panolam Industries) y Piothane 67-1000HNA; así como poliéster dioles de anhídrido propilenglicol maleico y ácido adípico, p.ej., Piothane 50-1000OPMA; y poliéster dioles de ácido hexano diol neopentilglicol fumárico, p.ej., Piothane 67-500HNF. Otros dioles de poliéster preferidos incluyen Rucoflex™ S1015-35, S1040-35 y S-1040-110 (RUCO Polymer Corp.).

Los policarbonatos Incluyen aquellos obtenidos de la reacción de dioles tales como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas de los mismos con carbonatos de diarilo tales como carbonato de difenilo o fosgeno.

Los polisiloxano polioles se caracterizan por la presencia de unidades repetitivas -R₁R₂SiO- que pueden contener grupos alquilo o arilo tales como polidimetilsiloxanos, poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano)s, polidifenilsiloxanos, poli(metilfenil)siloxanos y combinaciones de los mismos. Los ejemplos incluyen poli(dimetilsiloxano) etoxilado (PDMS) Y-17256 de Momentive Performance Materials y PDMS diol de cadena lateral MCR-C61 de Gelest.

Los poliacetales 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, trietilenglicol, 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano etoxilado y 1,6-hexanodiol. Los poliacetales también se pueden preparar mediante la polimerización de acetales cíclicos.

Poliesteramidas y poliamidas. En lugar de polioles de cadena larga, también se pueden usar aminas de cadena larga para preparar el prepolímero terminado en isocianato. Las aminas de cadena larga adecuadas incluyen poliesteramidas y poliamidas, tales como los productos condensados predominantemente lineales obtenidos por reacción de ácidos carboxílicos saturados e insaturados polibásicos o sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas polivalentes saturados o insaturados, y mezclas de los mismos.

Las diaminas y poliaminas están entre los compuestos preferidos útiles en la preparación de las poliesteramidas y poliamidas antes mencionadas. Las diaminas y poliaminas adecuadas incluyen 1,2-diaminoetano, 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 1,12-diaminododecano, 2-aminoetanol, 2-[(2-aminoetil)amino]etanol, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diamina de isofozona o IPDA), bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-propilendiamina, hidrazina, urea, hidrazidas de aminoácidos, hidrazidas de ácidos semicarbazidocarboxílicos, bis-hidrazidas y bis-semicarbazidas, dietilentriammina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, N,N,N-tris-(2-aminoetil)amina, N-(2-piperazinoetil)-etilendiamina, N,N'-bis-(2-aminoetil)-piperazina, N,N,N'-tris-(2-aminoetil)etilendiamina, N-[N-(2-aminoetil)-2-aminoetil]-N'-(2-aminoetil)-piperazina, N-(2-aminoetil)-N'-(2-piperazinoetil)-etilendiamina, N,N-bis-(2-aminoetil)-N-(2-piperazinoetil)amina, N,N-bis-(2-piperazinoetil)-amina, polietileniminas, iminobispropilamina, guanidina, melamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina, 3,3'-diaminobenzidina, 2,4,6-triaminopirimidina, polioxipropilenaminas, tetrapropilenpentamina, tripropilentetramina, N,N-bis-(6-aminoheptil)amina, N,N'-bis-(3-aminopropil)etilendiamina, y 2,4-bis-(4'-aminobencil)-anilina, y similares, y mezclas de las mismas. Las diaminas y poliaminas preferidas incluyen 1-amino-3-aminometil-

3,5,5-trimetil-ciclohexano (diamina de isoforona o IPDA), bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, y pentaetilenhexamina, y mezclas de las mismas. Otras diaminas y poliaminas adecuadas incluyen Jeffamina™ D-2000 y D-4000, que son polipropilenglicoles terminados con amina, que difieren sólo en el peso molecular, y que están disponibles en Huntsman Chemical Company.

Extensores de cadena

Durante la formación del prepolímero y durante la etapa de dispersión del procedimiento se pueden utilizar extensores de cadena con un peso molecular de 18 a 500 g/mol tales como dioles o aminas alifáticas, cicloalifáticos o aromáticos. Debido a que el prepolímero se forma a temperaturas elevadas y en ausencia general de agua, se prefiere la funcionalidad de alcohol menos reactivo para la extensión de la cadena del prepolímero para proporcionar un mejor control sobre la temperatura y la mezcla.

Por otra parte, durante la etapa de dispersión del proceso, los extensores de cadena están compitiendo con agua para la reacción con el NCO restante. En este caso, se prefiere la funcionalidad de amina más reactiva.

Para la etapa de prepolímero, los extensores de cadena preferidos son los monómeros de dioles utilizados en la preparación de los poliésterpolioles descritos anteriormente. También se puede utilizar cualquiera de los polioles de bajo peso molecular (menos de 500 g/mol) descritos anteriormente como extensores de cadena de prepolímero.

En la realización más preferida de la presente invención, no se utiliza un extensor de cadena de prepolímero.

Como extensor de cadena de dispersión, es adecuado al menos uno de agua, poliamina inorgánica u orgánica que tiene un promedio de 2 o más grupos amina primaria y/o secundaria o combinaciones de los mismos para su uso en esta invención. Las aminas orgánicas adecuadas para su uso como un extensor de cadena de dispersión son las mismas diaminas y poliaminas descritas anteriormente como monómeros para preparar poliésteramidas y poliamidas.

Los extensores de cadena de dispersión de amina preferidos incluyen etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), metaxililendiamina (MXDA), aminoetiletanolamina (AEEA), 2-metilpentanodiamina y mezclas de los mismos. También son adecuadas para la práctica en esta invención propilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina, ciclohexilendiamina, fenilendiamina, toliendiamina, 3,3-diclorobenzideno, 4,4'-metilen-bis-(2-cloroanilina), 3,3-dicloro-4,4-diamino-difenilmetano, aminas primarias y/o secundarias sulfonadas, y mezclas de los mismos.

Las aminas inorgánicas adecuadas incluyen hidrazina, hidrazinas sustituidas y productos de reacción de hidrazina, y similares, y mezclas de los mismos. El amoníaco (NH₃), si se usa como un neutralizador durante la etapa de dispersión, también puede contribuir al consumo del NCO restante durante la etapa de dispersión con la formación de urea terminal.

Los polialcoholes son menos preferidos pero pueden usarse. Los ejemplos incluyen aquellos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, butanodioles, hexanodiol y mezclas de los mismos.

El extensor de cadena de dispersión preferido es agua y etilendiamina.

La cantidad de extensores de cadena varía típicamente de 0,3 a 1,1 equivalentes basándose en el isocianato disponible.

Compuestos Potenciadores de la Dispersabilidad en Agua

Los poliuretanos son generalmente hidrófobos y no dispersables en agua. Por lo tanto, se incluye al menos un compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua (es decir, monómero) que tiene al menos un grupo hidrófilo, iónico o potencialmente iónico en los polímeros y prepolímeros de poliuretano de esta invención para ayudar a la dispersión del polímero/prepolímero en agua. En una realización de la presente invención, el monómero de amina enlazado o su sal es este compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua y su contenido es suficiente para preparar una dispersión estable sin medios adicionales.

En otra realización de la presente invención, se puede utilizar un compuesto adicional que potencia la dispersabilidad en agua, especialmente si el contenido del monómero de amina enlazado o su sal es insuficiente para preparar una dispersión estable sin medios adicionales. Estos compuestos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o zwitteriónica o su combinación. Por ejemplo, se pueden incorporar grupos aniónicos tales como grupos ácido carboxílico al prepolímero en una forma inactiva y activarse por un compuesto formador de sal, tal

como un compuesto de amina enlazado o una amina terciaria adicional. Normalmente, los grupos carboxílicos se introducen por ácidos hidroxi-carboxílicos que tienen la fórmula general $(HO)_xQ(COOH)_y$, en donde Q es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son 1 a 3. Los ejemplos de tales ácidos hidroxi-carboxílicos incluyen ácido dimetilolpropanoico (DMPA), ácido dimetilolbutanoico (DMBA), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico y mezclas de los mismos. Los ácidos dihidroxi-carboxílicos son más preferidos, siendo el ácido dimetilolpropanoico (DMPA) y el ácido dimetilol butanoico (DMBA) los más preferidos. Los ácidos carboxílicos pueden convertirse en centros catiónicos mediante reacciones de post-polimerización tales como, por ejemplo, la reacción de compuestos de epoxi-amonio cuaternario con el grupo carboxílico de DMPA.

Los compuestos que mejoran la dispersabilidad en agua de interés particular son monómeros hidrófilos de cadena lateral. Algunos ejemplos incluyen polímeros de óxido de alquileo y copolímeros en los que los grupos óxido de alquileo tienen de 2 - 10 átomos de carbono como se muestra, p.ej., en la Patente de estados Unidos Núm. 6.897.281.

La cantidad de tales monómeros hidrófilos de cadena lateral puede ser tan baja como 10, o 6, o 3, o 2 o incluso 1% o menos basándose en el peso de poliuretano final si se desea estabilidad coloidal mejorada y tan alta como 20 ó 30, ó 40, o incluso 50% si se requieren características de absorción de disolventes acuosos o polares.

Los monómeros preferidos son Tegomer[®] D - 3403 de Evonik e Ymer N120 de Perstorp.

Otros compuestos adecuados que mejoran la dispersabilidad en agua incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido sulfoisoftálico, polietilenglicol y similares, y mezclas de los mismos.

El contenido óptimo de los compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua adicionales depende de la cantidad de monómero de amina enlazada presente, su grado de neutralización y otras propiedades diana.

Aunque se prefiere el uso de compuestos potenciadores de la dispersabilidad del agua, se pueden preparar dispersiones de la presente invención sin ellos mediante el uso de métodos de dispersión de alto cizallamiento y estabilización por tensioactivos catiónicos y no iónicos.

Ramificación

La ramificación del producto polimérico final, así como del prepolímero, se puede realizar opcionalmente para ayudar a la resistencia a la tracción y mejorar la resistencia química y la resistencia a la fluencia viscosa - es decir, recuperación a la de su longitud original o cerca de ésta después del estiramiento. A este respecto, véase la Patente de Estados Unidos Núm. 6.897.281. Los monómeros ramificados de prepolímero preferidos son trimetilolpropano y glicerol. Los monómeros de ramificación de dispersión preferidos son dietilentriamina (DETA) y trietilentetramina (TETA).

Agentes de entrecruzamiento

Si se desea, también se pueden incorporar al poliuretano de la presente invención compuestos que tienen al menos un grupo funcional entrecruzable. Los ejemplos de tales compuestos incluyen aquellos que tienen grupos carboxílico, carbonilo, amina, hidroxilo, epoxi, acetoacetoxi, olefínico e hidracida, isocianatos bloqueados y mezclas de tales grupos y los mismos grupos en formas protegidas que pueden ser invertidas de nuevo a los grupos originales de los cuales derivaron. Otros compuestos adecuados que proporcionan entrecruzamiento incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, melamina y sus derivados, compuestos metálicos multivalentes y mezclas de los mismos.

La cantidad de compuestos opcionales que tienen grupos funcionales entrecruzables en el prepolímero será típicamente de hasta 1 miliequivalente, preferiblemente de 0,05 a 0,5 miliequivalentes y más preferiblemente de 0,1 a 0,3 miliequivalentes por gramo de poliuretano final sobre una base de peso seco.

Catalizadores

El prepolímero de uretano puede formarse sin el uso de un catalizador, pero en algunos casos se puede emplear catálisis para reducir el tiempo o la temperatura de síntesis. Los ejemplos de catalizadores incluyen compuestos de organo-estaño, aminas terciarias y compuestos de metales de transición. Los ejemplos específicos de catalizadores adecuados incluyen octoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño y compuestos de amina terciaria tales como trietilamina y éter bis-(dimetilaminoetilico), compuestos de morfina tales como éter beta,beta-dimorfolinodietílico, carboxilatos de bismuto, carboxilatos de cinc bismuto, cloruro de hierro(III), octoato de potasio, acetato de potasio y catalizadores de zirconio K-KAT[®] XC-9213 y K-KAT[®] 6212 De King Industries.

Los catalizadores preferidos son DABCO® (diazabicyclo[2,2,2]octano), de Air Products, una mezcla de ácido 2-etilhexanoico y octoato estannoso, p.ej., FASCAT® 2003 de Elf Atochem North America., y K-KAT XC-9213 de King Industries.

5 La cantidad de catalizador utilizada para formar el prepolímero será típicamente de 5 a 200 partes por millón del peso total de los reactivos del prepolímero.

El uso de un catalizador no es generalmente necesario en la visión de que los compuestos de amina terciaria utilizados en esta invención actúan como catalizadores.

10 Agentes de bloqueo de isocianato

Pueden emplearse varios tipos de compuestos como agentes de bloqueo (a.k.a. protección o enmascaramiento). Su función es proteger temporalmente grupos isocianato de reacciones no deseadas. El requisito principal para el compuesto bloqueante es que su reacción con el isocianato sea reversible. Cuando la reacción se invierte, el grupo isocianato se regenera y está disponible para reacciones adicionales. La reacción inversa puede ser activada por medios físicos o químicos, p.ej., por temperaturas elevadas, radiación, vacío, catalizadores, compuestos con hidrógeno activo, o combinaciones de los mismos.

20 Los ejemplos de agentes bloqueantes incluyen oximas, fenoles, alcoholes, lactamas, imidazoles, pirazoles, ácidos, mercaptanos, imidas, aminas secundarias, sulfitos, acetoacetatos y derivados del ácido malónico.

Las oximas son generalmente preferidas pero pueden ser reemplazadas parcial o totalmente por otros agentes bloqueantes. Las oximas se pueden representar por una fórmula general $CRR'=NOH$, donde R y R' pueden ser independientemente H o C_nH_{2n+1} . R y R' también pueden contener grupos aromáticos cicloalifáticos y grupos con heteroátomos que incluyen grupos heterocíclicos. La oxima puede ser una aldoxima cuando uno o ambos R y R' son hidrógeno, o cetoxima cuando tanto R como R' son grupos hidrocarbilo. Los ejemplos de aldoximas incluyen formaldoxima, acetaldoxima, propionaldoxima, butiraldoxima, benzaldoxima y similares. Los ejemplos de cetoximas incluyen acetoxima, oxima de butanona, oxima de ciclohexanona y oxima de acetofenona.

30 Otros agentes bloqueantes preferidos incluyen lactamas, alcoholes secundarios y terciarios, pirazoles y sus mezclas. Algunos ejemplos específicos de otros agentes bloqueantes adecuados incluyen malonato de dimetilo, malonato de dietilo, triazol, caprolactama, fenol y sus derivados, pirazol, dimetilpirazol, dibutilamina, diisopropilamina, terc-butanol, ciclohexanol, isopropanol y carbonato de glicerina. Se pueden usar combinaciones de dos o más agentes bloqueantes si se desea una reacción paulatina, particularmente mezclas de agentes bloqueantes que se desbloquean a diferentes temperaturas.

40 El desbloqueo puede se puede producir durante la extensión de la cadena o durante el secado y/o curado del polímero. A menudo, se prefiere usar un agente bloqueante, que se evaporará del polímero durante el secado o curado. En estos casos, se prefieren oximas de bajo peso molecular tales como acetoxima, oxima de butanona, butiraldoxima y similares.

Disolventes

45 En la presente invención se pueden usar disolventes que no reaccionan en gran medida en el contexto de las reacciones de fabricación de uretano, pero no se prefieren porque introducen componentes orgánicos volátiles (COV). El uso de un disolvente puede ser deseable para reducir la viscosidad del prepolímero, proporcionar un disipador de calor, servir como medio de reflujo y ayudar a la formación de la película. Los ejemplos de disolventes incluyen pirrolidinonas sustituidas, amidas, ésteres, éteres, cetoésteres, cetonas, ésteres de glicoléteres, furanos hidrogenados, alcoholes terciarios, hidrocarburos aromáticos y alifáticos, hidrocarburos clorados y mezclas de los mismos.

55 Los ejemplos específicos incluyen N-metil-2-pirrolidinona, N-etil-2-pirrolidinona, dimetilformamida, dimetilacetamida, acetona, metiletilcetona, diisobutilcetona, isobutilheptilcetona, dimetilsulfóxido, N-metilcaprolactama, N-metilvalerolactama, monometil éter formal de etilenglicol, y dimetiléter de dipropilenglicol.

La cantidad de disolvente puede variar en un amplio intervalo dependiendo de las características específicas del polímero que se vaya a producir. Pueden utilizarse de 0,1 a 30 partes en peso de disolvente por peso de disolvente por 100 partes en peso del prepolímero.

60 Los disolventes con un punto de ebullición más alto que el agua generalmente permanecen en la dispersión acuosa y facilitan la coalescencia de las partículas de polímero durante el secado y la formación de la película.

En algunos casos, es deseable eliminar al menos una porción del disolvente de la dispersión. Esto se puede hacer

con disolventes que tienen un punto de ebullición más bajo que el agua. Estos disolventes se pueden eliminar de la dispersión, por ejemplo mediante destilación, destilación al vacío, destilación isotrópica y evaporación de película delgada.

5 Plastificantes

Opcionalmente, se puede usar un plastificante para hacer que la viscosidad del prepolímero de poliuretano sea lo suficientemente baja para procesarlo como se ilustra en el documento US 6.576.702, o para evitar que el prepolímero se congele durante la etapa de dispersión. El plastificante se puede añadir en cualquier momento durante la preparación del prepolímero o antes de que el prepolímero se disperse en agua, p.ej., por separado o en forma de una mezcla con uno o más componentes de reacción antes de la preparación del prepolímero. También se pueden añadir después de que se forme la dispersión.

El uso de un plastificante como diluyente sirve para una serie de funciones importantes. En primer lugar, se evita o se reduce el uso de otros diluyentes (tales como NMP, acetona y similares), junto con los consiguientes riesgos de incendio, contaminación y toxicidad de tales diluyentes y disolventes. El plastificante se utiliza sustancialmente en lugar de tales otros diluyentes y disolventes orgánicos, y lo más preferiblemente completamente en lugar de tales otros diluyentes y disolventes orgánicos. La cantidad máxima de tales otros diluyentes y disolventes orgánicos es típicamente inferior a 20% en peso, %, preferiblemente menos de 10% en peso, más preferiblemente menos de 5% en peso, y lo más preferiblemente es 0% en peso del peso total del prepolímero. Además, el contenido de sólidos del producto final se incrementa, puesto que el plastificante permanece en el producto final y no requiere un proceso de purificación de productos pesados. La adición de plastificante mejora la formación de la película de poliuretano durante el procesamiento subsiguiente para formar los artículos. La resistencia a la humedad de los poliuretanos se mejora, ya que la mayoría de los plastificantes son hidrófobos y tienden a retardar la hidrólisis, especialmente de los poliuretanos basados en poliéster.

Los plastificantes se pueden seleccionar para su uso en esta invención de acuerdo con parámetros tales como la compatibilidad con el poliuretano particular y las propiedades deseadas de la composición final. Por ejemplo, los plastificantes de poliéster tienden a ser más compatibles con poliuretanos basados en poliéster.

Se pueden usar plastificantes reactivos que reaccionan con la funcionalidad de los ingredientes. Por ejemplo, pueden estar presentes grupos epoxi en plastificantes reactivos que reaccionan con otros compuestos tales como compuestos aminados, carboxilados e hidroxilados. Pueden estar presentes grupos insaturados etilénicos en los plastificantes reactivos para reaccionar con compuestos que tienen insaturación etilénica o son propensos al curado oxidativo. Otros grupos reactivos en plastificantes incluyen carbonilo y acetoacetoxi.

Los plastificantes también se pueden seleccionar para impartir propiedades particulares tales como piroresistencia a los poliuretanos, o para mejorar propiedades particulares tales como humectación, emulsión, acondicionamiento y absorción de UV en aplicaciones de uso final.

La cantidad de plastificantes utilizados puede variar ampliamente y puede estar entre 1 y 200%, basándose en el peso del prepolímero. Típicamente, se usa al menos 3% o más típicamente al menos 5%. La cantidad preferida es al menos 7% y la cantidad más preferida es al menos 9%. El nivel superior típico es 100% y más típicamente 60%. La cantidad preferida es menor de 40% y la cantidad más preferida es menor de 30%. La cantidad óptima de plastificante para aplicaciones tales como recubrimientos de madera, recubrimientos de plástico, recubrimientos textiles, telas no tejidas, papel, guantes, cuidado personal y similares se determina por la viscosidad deseada del prepolímero y la cantidad óptima de plastificante se determina de acuerdo con la aplicación particular, como es bien conocido por los expertos en la técnica.

Los plastificantes adecuados incluyen derivados éster de tales ácidos y anhídridos como ácido adípico, ácido azelaico, ácido benzoico, ácido cítrico, ácidos diméricos, ácido fumárico, ácido isobutírico, ácido isoftálico, ácido láurico, ácido linoleico, ácido maleico, ácido mirístico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido fosfórico, ácido ftálico, ácido ricinoleico, ácido sebácico, ácido esteárico, ácido succínico, ácido 1,2-bencenodicarboxílico y mezclas de los mismos. También son adecuados los aceites epoxidados, los derivados de glicerol, los derivados de parafina, los derivados de ácido sulfónico y similares, y sus mezclas y los derivados antes mencionados. Los ejemplos específicos de tales plastificantes incluyen adipato de dietilhexilo, adipato de heptilnonilo, adipato de diisododecilo, poliésteres de ácido adípico comercializados por Solutia como la serie Santicizer, adipato de dicaprilo, azelato de dimetilo, dibenzoato de dietilenglicol y dibenzoato de dipropilenglicol (tales como los ésteres K-Flex™ De Kalama Chemical), dibenzoato de polietilenglicol, benzoato de monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, etilglicolato metil (o etil o butil) ftalato, citrato de trietilo, fumarato de dibutilo, diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, laurato de metilo, linoleato de metilo, maleato de di-n-butilo, trimelitato de tricaprilo, trimelitato de heptilo nonilo, trimelitato de triisododecilo, trimelitato de triisononilo, miristato de butilo, palmitato de metilo, fosfato de tricresilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de octildecilo, ftalato de diisododecilo, ftalato de heptilnonilo, ftalato de diundecilo,

ftalato de ditridecilo, ftalato de dicitclohexilo, ftalato de difenilo, ftalatos de butilo y bencilo tales como el éster de n-butilbencilo del ácido o-ftálico, ftalato de isodecibencilo, ftalato de alquil (C₇/C₉) bencilo, ftalato de 7-(2,6,6,8-tetrametil-4-oxa-3-oxo-nonil)bencilo, sebacato de di-2-etilhexilo, ricinoleato de butilo, sebacato de dimetilo, estearato de metilo, succinato de dietilo, éster butilfenilmetílico del ácido 1,2-bencenodicarboxílico, aceite de linaza epoxidado, triacetato de glicerol, cloroparafinas que tienen de 40% a 70% de Cl, o,p-toluenosulfonamida, N-etil-p-toluenosulfonamida, N-ciclohexil-p-toluenosulfonamida, resina de sulfonamida-formaldehído y mezclas de los mismos. Otros plastificantes adecuados conocidos por los expertos en la técnica incluyen aceite de ricino, producto condensado aromático de petróleo, terfenilos parcialmente hidrogenados, plastificantes de silicona tales como ésteres de dimeticona copoliol, ésteres de dimeticonol, carboxilatos de silicona, ésteres de guerbet y similares, solos o mezclados con otros plastificantes.

Los ésteres dibenzoato adecuados incluyen los expuestos hasta ahora así como los ésteres de ácido p-aminobenzoico (PABA) preferidos, que se sabe que absorben radiación UV (ultravioleta) en la banda o región del espectro UVC.

Los ejemplos de plastificantes reactivos adecuados incluyen composiciones y mezclas que tienen insaturación etilénica, tales como trimelitato de trialilo (TATM), Stepanol PD-200LV (una mezcla de (1) aceite insaturado y (2) producto de reacción poliéster diol de ácido o-ftálico y dietilenglicol De Stepan Company), derivados alquídicos y mezclas de los mismos. Otros plastificantes reactivos adecuados incluyen plastificantes epoxidados, incluyendo ciertos éteres de glicidilo monofuncionales y polifuncionales tales como Heloxy™ Modifier 505 (éter poliglicidílico de aceite de ricino) y Heloxy™ Modifier 71 (diglicidiléter de ácido dimérico) de Shell Chemical Company y mezclas de los mismos.

Los ejemplos de plastificantes retardantes de llama adecuados incluyen plastificantes a base de fósforo tales como fosfatos cíclicos, fosfitos y ésteres fosfato, ilustrados por Pliabrac™ TCP (fosfato de tricresilo), Pliabrac TXP (fosfato trixileno), Antiblaze™ N (ésteres fosfato cíclicos), Antiblaze TXP (ácidos de alquitrán, cresol, xililo, fenolfosfatos) y Antiblaze 524 (fosfato de tri-xililo) de Albright & Wilson Americas; Firemaster™ BZ 54 (ésteres de arilo halogenados) de Great Lakes Chemicals; bifenilo clorado, fosfato de 2-etilhexil difenilo, fosfato de isodecildifenilo (Santisizer® 148 de Ferro), fosfato de alquil(C12-C16)difenilo (Santisizer® 2148 de Ferro), fosfato de trifenilo, fosfato de cresil difenilo, fosfato de p-t-butilfenil-difenilo, fosfito de trifenilo. Otros ejemplos de plastificantes a base de fósforo incluyen ésteres fosfato de alquilo clorados tales como tris-(2-cloroetil)-fosfato, tris-(2-cloroisopropil)-fosfato, tris-(1,3-dicloro-2-propil)-fosfato, éster difosfato de cloroalquilo (Antiblaze 100 de Albright & Wilson Américas); alquifosfatos y fosfitos tales como fosfato de tributilo, fosfato de triisobutilo, fosfato de tri-2-etilhexilo y fosfito de triisocitilo; otros organofosfatos y organofosfitos tales como tributoxi etilfosfato (KP-140 de Chempoint); otros fosfatos y fosfonatos tales como difosfato clorado y polifosfonato clorado. También se pueden usar mezclas.

Los ejemplos de plastificantes humectantes, emulsionantes y acondicionadores adecuados incluyen ésteres fosfato de alcohol graso alquiloilado tales como fosfato de olet-2, fosfato de olet-3, fosfato de olet-4, fosfato de olet-10, fosfato de olet-20, fosfato de cetet-8, fosfato de cetearet-5, fosfato de cetearet-10, fosfato de PPG ceteth-10, y mezclas de los mismos.

Agentes coalescentes

El punto de ebullición de los agentes coalescentes se encuentra entre los de disolventes y plastificantes y es más alto que el punto de ebullición del agua. Hay una cierta superposición en estas tres categorías y la división es algo artificial; de hecho, los disolventes, coalescentes y plastificantes forman un continuo de puntos de ebullición. Los coalescentes tienden a evaporarse más lentamente que el agua y permanecen en el polímero durante un período de tiempo prolongado, facilitando la formación de la película; sin embargo, al final, como el agua, eventualmente también emigran del producto final.

Los ejemplos del agente coalescente incluyen mono(2-etilhexil)eter de etilenglicol (EEH), monobutileter de dipropilenglicol (DPnB), monobutileteracetato de etilenglicol (EBA), monobutileter de dietilenglicol (DB), monobutileter de etilenglicol EB, monometileter de dipropilenglicol (DPM), monometileter dietilenglicol (DM).

Aditivos diversos

El prepolímero de poliuretano, los poliuretanos producto producidos a partir de los mismos y las dispersiones acuosas de partículas de prepolímero de la presente invención, como se ha descrito anteriormente, se pueden preparar con diversos ingredientes y características adicionales de acuerdo con la tecnología de poliuretano conocida. Tales aditivos incluyen tensioactivos, estabilizadores, antiespumantes, agentes antimicrobianos, antioxidantes, modificadores de la reología y similares y sus mezclas. Éstos se pueden añadir opcionalmente según sea apropiado antes y/o durante el procesamiento de las dispersiones de esta invención para proporcionar productos acabados, como es bien conocido por los expertos en la técnica.

Aditivos Auxiliares

Una subclase específica de aditivos preferidos en el contexto de la presente invención son aditivos auxiliares que mejoran la naturaleza catiónica y el rendimiento de los uretanos catiónicos. Estos incluyen pigmentos, mordientes, 5 tensioactivos catiónicos y no iónicos, fijadores, sales de metales multivalentes y polímeros solubles en agua.

Por lo tanto, para aplicaciones de impresión por chorro de tinta, se pueden incorporar uno o más pigmentos inorgánicos u orgánicos y/o partículas de resina para proporcionar a la capa receptiva de tinta una mejora de la capacidad de absorción de tinta, de la capacidad de fijación del colorante, de la capacidad de producir colorante, de 10 la resistencia al bloqueo y de la resistencia al agua. Tales pigmentos incluyen pigmentos minerales o porosos: caolín, caolín deslaminado, hidróxido de aluminio, sílice, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, talco, óxido de titanio, sulfato de calcio, sulfato de bario, óxido de cinc, alúmina, silicato de calcio, silicato de magnesio, sílice coloidal, zeolita, bentonita, sericita y litozona. Las partículas de resina y partículas porosas de pigmentos plásticos incluyen resinas de poliestireno, uretano, urea, acrílicas, melamina y benzoguanamina así como partículas huecas y 15 porosas compuestas de estas resinas.

Los ejemplos de polímeros hidrosolubles incluyen poli (alcohol vinílico) y derivados, poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, almidón, almidón oxidado, almidón parcialmente fermentado, almidón eterificado, derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, caseína, gelatina, proteína de soja, copolímeros de ácido acrílico, de estireno-ácido acrílico, de estireno-ácido maleico y de diisobutileno-ácido maleico de alto índice de acidez, poli(cloruro de dialildimetilamonio), poli(vinilpiridina) y poli(vinilpirrolidona),. 20

Los compuestos y tensioactivos de amonio cuaternario adicionales son descritos por M. Dery en Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology. 4ª Ed, 1996, vol. 20, pág. 739-767. 25

Los ejemplos de mordientes incluyen polietileniminas, poliaminas y productos condensados de dicianidamida.

Además, también se pueden incorporar uno o más de varios otros aditivos en el recubrimiento receptivo de tinta. Estos aditivos incluyen agentes espesantes, de separación, penetración, humectación, gelificación térmica, 30 dimensionamiento, desespumado, agentes antiespumantes y agentes de soplado. Otros aditivos incluyen colorantes, blanqueadores fluorescentes, absorbentes de ultravioleta, inhibidores de oxidación, extintores, agentes antisépticos, agentes antiestáticos, agentes de entrecruzamiento, dispersantes, lubricantes, plastificantes, ajustadores de pH, agentes de flujo y nivelación, promotores de fraguado y agentes impermeabilizantes.

35 Combinaciones con otros polímeros

Las dispersiones de esta invención se pueden combinar con polímeros y dispersiones de polímeros compatibles por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. Tales polímeros, soluciones y dispersiones poliméricas incluyen los descritos por A. S. Teot. "Resins, Water-Soluble" en: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical 40 Technology. John Wiley & Sons. 3ª ed., Vol. 20, H. F. Mark et al. Eds., pág. 207-230 (1982).

Híbridos (vinílicos/acrílicos)

Los monómeros etilénicamente insaturados y otros monómeros polimerizables por radicales libres pueden polimerizarse mediante fuentes de radicales libres convencionales para formar un polímero vinílico y/o acrílico dentro 45 de la partícula de poliuretano para formar una dispersión híbrida de compuesto acrílico-uretano. Los polímeros vinílicos es un término genérico para polímeros derivados de porciones sustanciales de monómeros insaturados o polímeros derivados de esos monómeros. El compuesto acrílico (a menudo considerado un subconjunto de compuesto vinílico) se refiere a ácido acrílico, acrilatos (que son ésteres de ácido acrílico) y alcacrilatos tales como metacrilatos y etacrilatos y polímeros de los mismos. Se puede añadir un material adicional polimerizable por 50 radicales libres (monómeros insaturados) a los monómeros vinílicos o acrílicos para su copolimerización. Estos otros monómeros pueden ser monómeros tales como anhídrido maleico, ácido maleico y otros monómeros en los que el doble enlace carbono-carbono es casi tan reactivo (y copolimerizable con) como los monómeros etilénicamente insaturados. Los dienos se consideran etilénicamente insaturados y se copolimerizan tanto con la amplia categoría 55 de monómeros vinílicos como con la categoría restringida de monómeros acrílicos. Se anticipa que la mayoría de los monómeros (p.ej. >50% en peso, más deseablemente >75% en peso y preferiblemente >85% en peso de los monómeros totales polimerizables por radicales libres) serán vinilo o en realizaciones más restringidas los monómeros acrílicos.

60 La polimerización dentro de las partículas de poliuretano puede realizarse formando las dispersiones acuosas de material compuesto de poliuretano y a continuación polimerizando monómeros adicionales mediante polimerización en emulsión o en suspensión en presencia de estas dispersiones. Otra forma de preparar polímeros híbridos es incluir monómeros etilénicamente insaturados en el prepolímero de poliuretano (ya sea con los reactivos para formar el prepolímero y/o en cualquier momento antes de que el prepolímero de uretano sea dispersado) y hacer que estos

monómeros se polimericen antes, durante y/o después de que el prepolímero se disperse en el medio acuoso. En una realización, el porcentaje en peso de polímero o de polímeros de monómeros de vinilo basados en 100 partes de uretano combinado y vinilo (o acrílico en realizaciones más restringidas) será al menos 1, 5, o 10 por ciento en peso con la cantidad complementaria de prepolímero polímero de uretano para obtener 100 partes en peso total. En otra realización en la que se desean pequeñas cantidades de prepolímero o polímero de uretano, el prepolímero o polímero de uretano es al menos 0,1, 0,5, 1, 5 ó 10 por ciento en peso del peso combinado y el polímero de vinilo (o acrílico en realizaciones más restringidas) es la cantidad complementaria.

En un enfoque, los monómeros etilénicamente insaturados actúan como un diluyente durante la formación del prepolímero. Cuando los monómeros de vinilo se utilizan como diluyente para el componente de poliuretano, los monómeros de vinilo serán de 5 a 10 por ciento en peso a 50 por ciento en peso del peso combinado del componente de poliuretano y vinilo (monómero o polímero, dependiendo de si la polimerización ha ocurrido o no). Se pueden preparar híbridos de poliuretanos de esta invención con y compuestos acrílicos por medio de cualquiera de estos enfoques. Este tipo de tecnología se ilustra en la Patente de Estados Unidos Núm. 4.644.030; la Patente de Estados Unidos Núm. 4.730.021; la Patente de Estados Unidos Núm. 5.137.961; y la Patente de Estados Unidos Núm. 5.371.133. Otro híbrido de uretano-acrílico se conoce a menudo como aleación sintética de uretano-acrílico en la que un polímero de uretano se dispersa en una dispersión o emulsión polimérica a base de agua. Esto se ilustra en el documento WO 98/38249 y la Patente de Estados Unidos Núm. 6.022.925.

Otro método para preparar dispersiones acuosas que contienen uretano con un grupo amina enlazado es formar el prepolímero de poliuretano y a continuación dispersar este prepolímero en una dispersión acuosa de la presente invención. Alternativamente, un prepolímero que contiene grupos amino enlazados de la presente invención puede dispersarse en dispersión acuosa de cualquier otro polímero.

Nanocompuestos

Puede ser deseable incorporar diversos sólidos particulados en el rango de nanómetros en las dispersiones de poliuretano y productos secados a partir de las dispersiones de poliuretano de esta invención. El documento WO2006/079098 y el documento US 7.598.315 (equivalentes) ilustran cómo combinar nanopartículas con prepolímeros de uretano en ausencia o presencia de agua y cómo combinar diversas formas del uretano con diversas formas de partículas finas de nanopartículas para lograr combinaciones deseables de uretanos y nanopartículas.

Procedimientos

Las dispersiones acuosas de partículas de poliuretano se preparan de acuerdo con esta invención formando el prepolímero de poliuretano en ausencia sustancial de agua y a continuación dispersando este prepolímero en medio acuoso. Esto se puede realizar de cualquier manera. Típicamente, la formación del prepolímero se realizará mediante polimerización en masa o en solución de los ingredientes del prepolímero.

Una vez que se forma la mezcla de prepolímeros de poliuretano, ésta se dispersa en un medio acuoso para formar una dispersión o una solución. La dispersión del prepolímero en medio acuoso puede realizarse mediante cualquier técnica convencional, de la misma manera que otros prepolímeros de poliuretano fabricados mediante polimerización en masa o en solución se dispersan en agua. Normalmente, esto se realizará combinando la mezcla de prepolímero con agua mediante mezcla. Cuando se emplea la polimerización en disolvente, el disolvente y otros componentes volátiles se pueden destilar opcionalmente de la dispersión final, si se desea. Cuando el prepolímero incluye suficiente compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua (tal como monómeros catiónicos y opcionalmente no iónicos) para formar una dispersión estable sin añadidos emulsionantes (tensioactivos), la dispersión puede prepararse sin tales compuestos, es decir, sustancialmente sin tensioactivos, si se desea. La ventaja de este enfoque es que los recubrimientos u otros productos fabricados a partir del poliuretano presentan menos sensibilidad al agua, mejor formación de película y menos formación de espuma.

Un beneficio adicional de las composiciones de la presente invención sobre las descritas en el documento US 6.140.412 es el contenido de sólidos significativamente mayor posible.

En una realización, las dispersiones de esta invención típicamente tienen sólidos totales (p.ej., o es decir, sólidos de poliuretano) de al menos 20% en peso. Preferiblemente al menos 25% en peso. Y aún más preferiblemente al menos 30, 31,25, 35 o 40% en peso.

Las dispersiones de esta invención pueden formarse dispersando la mezcla de prepolímeros de amina enlazados en una dispersión acuosa previamente formada de otro polímero o polímeros. En otras palabras, el propio medio acuoso en el que se dispersa la mezcla de prepolímeros de acuerdo con la presente invención puede ser una dispersión acuosa previamente formada de otro polímero o polímeros, incluyendo los preparados por técnicas de polimerización en emulsión y en suspensión.

También se pueden usar otras formas conocidas de preparar dispersiones acuosas de poliuretano para preparar las dispersiones de esta invención. Su revisión puede encontrarse en varios

5 También se pueden usar otras formas conocidas de preparar dispersiones acuosas de poliuretano para preparar las dispersiones de esta invención. Su revisión puede encontrarse en varias publicaciones, D. Dieterich in Progress en Organic Coatings, vol. 9, pág. 281-340 (1981). Los ejemplos de los procedimientos incluyen:

10 Mezcla de cizallamiento - Dispersión del prepolímero mediante fuerzas de cizallamiento con emulsionantes (emulsionantes externos, tales como tensioactivos, o emulsionantes internos que tienen grupos no iónicos, aniónicos, catiónicos y/o zwitteriónicos como parte o pendiente de la cadena principal de poliuretano y/o como grupos terminales en la cadena principal de poliuretano).

15 Procedimiento con acetona - Se forma un prepolímero con o sin la presencia de acetona, MEK, y/u otros disolventes polares que son no reactivos y fácilmente destilados. El prepolímero se diluye adicionalmente en dichos disolventes según sea necesario, y la cadena se extiende con un compuesto que contiene hidrógeno activo. Se añade agua al poliuretano de cadena extendida, y los disolventes se separan por destilación. Una variación en este proceso sería extender la cadena del prepolímero después de su dispersión en agua.

20 Procedimiento de dispersión en estado fundido - Se forma un prepolímero terminado en isocianato, y después se hace reaccionar con un exceso de amoníaco o urea para formar un oligómero de bajo peso molecular que tiene grupos de urea o biuret terminales. Este oligómero se dispersa en agua y la cadena se extiende por metilolación de los grupos biuret con formaldehído.

25 Procesos con cetazina y cetimina - Las hidrazinas o diaminas reaccionan con cetonas para formar cetazinas o cetiminas. Estas se añaden a un prepolímero y permanecen inertes frente al isocianato. A medida que el prepolímero se dispersa en agua, la hidrazina o la diamina se liberan, y tiene lugar la extensión de la cadena cuando está teniendo lugar la dispersión.

30 Polimerización en procedimiento continuo - Se forma un prepolímero terminado en isocianato. Este prepolímero se bombea a través de una o varias cabezales de mezcla de alto cizallamiento y se dispersa en agua y después se extiende la cadena en dicho cabezal o dichos cabezales de mezcla, o se dispersa y se extiende la cadena simultáneamente en dicho cabezal o cabezales de mezcla. Esto se logra mediante corrientes múltiples que consisten en prepolímero (o prepolímero neutralizado), agente neutralizante opcional, agua, y prolongador de cadena opcional y/o tensioactivo.

35 Procedimiento de alimentación inversa - El agua y el agente o agentes neutralizadores opcionales y/o la amina o aminas de extensión se cargan en el prepolímero bajo agitación. El prepolímero se puede neutralizar antes de añadir agua y/o prolongador de cadena diamina.

Los polímeros de la presente invención también se pueden preparar mediante el procedimiento de dos prepolímeros que conduce a la formación de la estructura de núcleo-envoltura y otras morfologías como se describe en el documento US 7.582.698.

40 Aplicaciones

Las composiciones de la presente invención y sus formulaciones son útiles en las aplicaciones de impresión por chorro de tinta como recubrimientos receptivos de papel, agentes de encolado y ligantes de tinta. Proporcionan una excelente capacidad y calidad de impresión.

45 Otra área de aplicación es el encolado de fibra de vidrio debido a que los aglutinantes catiónicos tienen una excelente adherencia a sustratos aniónicos. Por la misma razón, los polímeros de la presente invención se pueden adaptar a adhesivos y aditivos generales de encolado de papel con propiedades mejoradas.

50 Otra aplicación en la que se utilizan ampliamente polímeros catiónicos es la galvanoplastia.

Ejemplos de trabajo

55 Con el fin de describir más exhaustivamente esta invención, se proporcionan los siguientes ejemplos de trabajo. En estos ejemplos, se utilizaron los siguientes reactivos:

60 Ácido acético, glacial, de EMD
 DBA - dibutilamina de Air Products and Chemicals
 DeeFo 97-3 - antiespumante de Ultra Additives
 DeeFo XHD-47J - antiespumante de Ultra Additives
 Dee Fo PI-40 - antiespumante de Ultra Additives
 EDA - etilendiamina
 H12MDI - 1,1'- metilenbis-(4-isocianatociclohexano) de Bayer Corporation como Desmodur® W
 Dietanolamina de Aldrich Chemical Company, Inc.
 DMPA - ácido dimetilolpropanoico de Geo Specialty Chemicals Inc.

	FASCAT® 2003 - ácido 2-etilhexanoico y octoato estannoso de Elf Atochem North America
	HCl - ácido clorhídrico de J.T. Baker
	HDI - diisocianato de hexametileno
	Solución de hidracina - solución al 35% en peso en agua de Bayer Corporation
5	IPDI - diisocianato de isoforona de Bayer Corporation.
	Jeffcat® DPA - 3-dimetilaminopropilamino-1,1'-bis-(propan-2-ol) de Huntsman
	Jeffcat® ZF-10 - éter N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbisaminoetilico de Huntsman
	MDI - diisocianato de difenilmetileno
	N-MeDEA - N-metil dietanolamina de Alfa Aesar
10	Piothane 67-1000 HNA = poliéster de poli(ácido hexanodiol neopentil glicol adípico) (Mn = 1.000) de Panalom Industries.
	PPG-1025 - polipropilenglicol (Mn medio = 1025 g/mol) de Bayer Corporation
	PPG-2025 - polipropilenglicol (Mn medio = 2025 g/mol) de Bayer Corporation
	PTHF 650 - politetrahidrofurano (Mn medio = 650 g/mol), Terathane® 650 de Invista
15	PTHF 1000 - politetrahidrofurano (Mn medio = 1.000 g/mol), Terathane® 1000 de Invista
	PTHF 2000 - politetrahidrofurano (Mn medio = 2.000 g/mol), Terathane® 2000 de Invista
	PTHF 2900 - politetrahidrofurano (Mn medio = 2.900 g/mol), Terathane® 2900 de Invista
	Tegomer® D-3403 = monoetilato de éter metílico de trimetilolpropano (Mn = 1.220) de Evonik.
20	TDI - diisocianato de tolueno
	Ageflex® FM1Q80MC - Metacrilato de N,N-dimetilaminoetil cuaternizado con cloruro de metilo de Ciba
	Arquad® 16-29 - cloruro de trimetilhexadecilamonio de Akzo Nobel
	V-50® - dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis-(2-metilpropionamida) de Aldrich
25	Metil-bis-acrilamida
	Acrilamida
	Estireno
	Acrilato de etilo
	Hidroxiperóxido terc-butilo
30	Ácido eritórbico

Además, se utilizaron los siguientes procedimientos analíticos y de ensayo para llevar a cabo estos ejemplos:

	Contenido de sólidos. Los sólidos totales se midieron mediante el Analizador de Humedad/Sólidos LabWare 9000™ (CEM Corporation).
35	pH. Las lecturas de pH se tomaron utilizando un medidor de pH Acumet Basic (Fisher Scientific).
	Viscosidad. Las pruebas de viscosidad Brookfield se realizaron utilizando un viscosímetro Brookfield RV y husillos del Núm. 3 al Núm. 6 (dependiendo de la viscosidad) a 20 rpm y temperatura ambiente 25°C (~77°F).
	Tamaño de partícula. El tamaño de partículas y la distribución de tamaños de las dispersiones se obtuvieron mediante los siguientes aparatos: Submicron Particle Sizer AutodilutePAT Modelo 370 (NICOMP Particle Sizing Systems) utilizando un promedio de intensidad con distribución Gaussiana; Malvern Zetasizer Nano-S90 con análisis de datos por Zetasizer Software 6.12 y analizador de tamaño de partículas NanoTrak®.
40	Titulación de isocianato (NCO). Se pondera una muestra de prepolímero (3 gramos) en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Se añaden tolueno (50 ml) y solución de dibutilamina 2 M en tolueno (20 ml) y la mezcla se calienta sobre una placa caliente hasta que el prepolímero se disuelve completamente. El matraz se llena hasta 200 ml con isopropanol. Se añade indicador azul de bromofenol (6-7 gotas) y la solución se titula con solución de HCl 1N hasta que el color cambia de azul a amarillo claro.
45	Propiedades físicas. Para esta prueba se adoptó ASTM D882 "Método de Ensayo Estándar para Determinar las Propiedades de Tracción de Láminas de Plástico Fino". Las muestras se sometieron a ensayo para determinar la máxima resistencia a la tracción y elongación en Instron® Modelo 4301 retroadaptado y equipado con MTS ReNew Elite Controller ejecutado mediante el soporte lógico TestWorks 4. El espacio para las mordazas se ajustó a 2,54 cm (1 pulgada), y la prueba se realizó a una velocidad de 5,08 cm (2 pulgadas) por minuto. Se registraron la carga máxima y la deformación a la rotura para cada muestra. Se realizaron de tres a seis mediciones para cada muestra y se informó sobre el resultado medio.
50	Peso molecular. Las distribuciones de peso molecular se midieron en el cromatógrafo de penetración de gel Waters (GPC) equipado con la Bomba Modelo 515 de Waters, muestreador automático Alcott Modelo 708 y detector de índice de refracción Waters Modelo 2410, mantenido a 40°C. Las condiciones de GPC fueron: temperatura - 40°C, conjunto de columnas - 2x Phenogel 5u Linear (2) + 50A Phenogel, 300 x 7,8 mm, fase móvil - tetrahidrofurano (THF) estabilizado con 250 ppm de hidroxitolueno butilado, velocidad de flujo - 1,0 ml/min, volumen de inyección - 100 µl, concentración de la muestra ~0,25%, y adquisición de datos utilizando el soporte lógico Waters Empower Pro. Se disolvieron aproximadamente 0,05 gramos de polímero en 20 ml de THF estabilizado de grado HPLC, se filtraron a través de un filtro desechable de politetrafluoroetileno de 0,45 micrómetros (Whatman) y se inyectaron en la GPC. Todas las muestras eran completamente solubles en THF. La curva de calibración del peso molecular se estableció con los estándares de poliestireno EasiCal® de Polymer Laboratories.
55	
60	

Evaluación de dispersiones de poliuretano catiónico en formulaciones de recubrimiento receptivo de chorro de tinta.

Para las evaluaciones se utilizaron los siguientes procedimientos de ensayo.

- 5 Halo- Clasificación subjetiva de 1 a 5 proporcionada por la comparación de los recubrimientos realizados en una película de poliéster ultra-clara Melinex[®] 606 PET. Un valor de 5 - mejor, se proporciona a películas ultra claras; un valor de 1 es peor y se proporciona a películas completamente opacas.
- 10 Brillo - Medido con un Medidor Gardner Haze a un ángulo de 60° sobre los recubrimientos realizados en Melinex 534 White Film. El valor más alto es mejor.
- 15 Resistencia al agua - Se aplicaron tres gotas de agua sobre una banda de los colores primarios, secundarios y negro, se dejaron reposar durante 10 segundos, se frotaron con un dedo y se secaron. A continuación se compararon y se evaluaron subjetivamente, con una calificación de 5 que no representa ningún daño y una calificación de 1 que representa la destrucción completa de la imagen. Las impresiones deben ser envejecidas durante un mínimo de 48 horas después de la impresión antes del ensayo para permitir la disipación de disolventes en la tinta, que causarán mayor daño por agua si están presentes.
- 20 Densidad visual - La densidad visual de los colores primarios (cian, magenta y amarillo) y negro compuesto se midieron utilizando el analizador de imágenes QEA PIAS II. La densidad es una medida logarítmica donde un valor de 1,0 significa 90% de la luz, 2,0 significa 99%, etc. Las cifras más altas son mejores.
- 25 Irregularidad y Desenfoque BIY - El ojo humano no ve bien el color amarillo, y el color negro CMYK es el color más oscuro. Una línea recta de color negro impresa en un fondo de cobertura de 100% de amarillo es la línea más difícil de imprimir sin sangrar o difuminar la línea porque en ambos casos se imprime la cantidad máxima de tinta. La irregularidad BIY es el promedio del difuminado u ondulación de la línea negra medida en milímetros, y el Desenfoque BIY es la distancia media de la disminución de la densidad máxima con respecto al fondo, también medida en milímetros. También se miden con el analizador de imágenes QEA PIAS II.
- 30 L,a,b - L,a,b es un análisis del espacio de color del color de fondo de un recubrimiento o sustrato. Generalmente, el valor L indica la intensidad de la medición, y cuanto mayor sea el valor L, mejor. El valor a representa la posición en el eje rojo-verde y no es demasiado importante que no sea cercano a cero, lo que facilita el ajuste de color de las impresiones sobre el sustrato. El valor b representa la posición en el eje azul-amarillo y es crítico. Un valor b positivo representa un color de fondo amarillo, que a menudo es inaceptable. Por lo tanto, es deseable un valor b cero o negativo. Los valores de L, a, b se midieron con el analizador de imágenes QEA PIAS II.
- 35 Moteado y Graneado - Idealmente una imagen sólida no tendrá variación de densidad. El graneado es la variación en la densidad de imagen a pequeña escala, en este caso, en celdas de 1,27 mm. El moteado es la variación de la densidad de una celda de 1,27 mm a las celdas adyacentes. Estos se miden utilizando el dispositivo de análisis de imágenes QEA PIAS II utilizando la abertura pequeña (8 mm) para la granulometría, y la abertura grande (33 mm) para el moteado. Cuanto más bajos sean los valores, más uniforme será la impresión.
- 40 Tiempo de secado de la tinta - Determina cuánto tiempo después de imprimir se puede manejar y apilar una impresión. Las bandas sólidas de los colores primarios (CMYK), los colores secundarios (azul, verde y rojo) y el negro CMYK se imprimen en impresoras Epson R340 y Epson 4880. A medida que las impresiones salen de la impresora, se cubren con papel de copia para ver si aparece una fotoimpresión. Midiendo el tiempo de impresión y la extensión de la fotoimpresión visible, se puede calibrar el tiempo de secado de los diversos colores y del negro. Éste se registra en forma de segundos: cuanto menor es la cifra, mejor (más rápido) es el tiempo de secado de la tinta.
- 45 Prueba de resistencia de bloque - Para someter a ensayo la resistencia de bloque (secado), se retira una muestra de recubrimiento sobre una película de poliéster (8,5 x 11 "Dura-Lar Clear de Grafix) para un peso de recubrimiento de aproximadamente 25 gramos por metro cuadrado. Se imprime una imagen estándar en la película de poliéster recubierta sin control del color en una impresora Epson Stylus C88 + utilizando tinta Dura Brite Ultra. Inmediatamente después de que la imagen haya terminado de imprimirse, se utiliza una hoja de papel de copia brillante Boise X-9,9.07 kg (20 lb), 92 para someter a ensayo la sequedad de la tinta. Se coloca el papel de copia sobre la parte superior de las barras de tiempo de secado de la muestra impresa y un rodillo de acero inoxidable de 10,4 kg en la parte superior del papel de copia. Cuando se da media vuelta el papel de copia, el nivel de sequedad de tinta se puede determinar mediante comparación con una muestra de control basándose en la cantidad de tinta transferida al papel de copia.
- 50 Prueba de frotamiento en húmedo - Para someter a ensayo la resistencia al frotamiento en húmedo, las muestras se preparan como se describe en la prueba de resistencia de bloque. La muestra impresa se seca durante al menos 24 horas antes de la prueba. Se envuelven alrededor de un dedo dos Cuadrados Crockmeter de algodón apilados (Testfabrics, Inc.) humedecidos con una gota de agua DM y se frotran, con presión, en una dirección a través de las
- 55
- 60

barras de tiempo de secado. Se comparan y clasifican los resultados en comparación con la muestra de control.

Prueba de frotamiento en seco - Se realiza como el procedimiento de la prueba de frotación en húmedo de Cuadros Crockmeter en seco.

5

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar esta invención:

Ejemplo 1

10 Se hicieron reaccionar PPG 1025 (400 gramos) e IPDI (321 gramos) a 102-107°C (215-225°F) bajo un manto de nitrógeno seco durante aproximadamente una hora. La mezcla de reacción se enfrió a 77°C (170°F), y se añadieron 78 gramos de Jeffcat DPA. La mezcla de reacción se agitó a 79-85°C (175-185°F) durante 40 minutos para producir un prepolímero terminado en NCO. La mezcla se enfrió a 51°C (123°F) y se añadieron 43 gramos de ácido acético glacial durante 15 minutos agitando. Se añadió una porción (650 gramos) del prepolímero neutralizado mezclando a 15 1.170 gramos de agua a 12°C (53°F), que contenía 0,8 gramos de DEE FO PI-40, en el transcurso de aproximadamente 10-15 minutos para formar una dispersión acuosa de prepolímero de poliuretano terminado en NCO catiónico. El NCO restante se dejó reaccionar con agua durante la noche produciendo de este modo una dispersión acuosa estable de baja viscosidad (sin coágulos ni flóculos) de poliuretano catiónico que tenía un contenido total de sólidos de 36,8%, un pH de 7,1 y un diámetro medio de la distribución del tamaño de partícula de 20 53 nm (medida por Malvern y referida como distribución Gaussiana de intensidad media).

Ejemplo Comparativo A

25 Se utilizaron las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 excepto que se usó N-metil dietanolamina en lugar de Jeffcat DPA. Se utilizaron los siguientes ingredientes y cantidades.

Ingrediente	Peso, g
PPG 1025	275
IPDI	404
N-MeDEA	81
Ácido acético	41
Porción prepolimérica dispersada	650
DEE FO PI-40	0,8
Agua	1110

30 Se obtuvo una dispersión muy arenosa que no podía pasar a través de una manga de filtro de 75 µm.

Ejemplo 2

Se utilizaron las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 y se utilizaron los siguientes ingredientes y cantidades.

Ingrediente	Peso, g
PTHF 1000	206
H12MDI	278
Jeffcat DPA	76
Ácido acético	40
Porción prepolimérica dispersada	400
DEE FO PI-40	0.4
Agua	600

35 La dispersión acuosa limpia y estable de poliuretano catiónico obtenida tenía 37,5% de contenido total de sólidos, pH 6,2, Viscosidad Brookfield de 34 mPa·s (cP), y tamaño de partícula menor que el intervalo de detección del equipo (<20 nm).

Ejemplo 3

Se hicieron reaccionar PTHF 1000 (1.536 gramos), H12MDI (747 gramos) e IPDI (633 gramos) a 102-107°C (215-225°F) bajo una manta de nitrógeno seco durante una hora. La mezcla de reacción se enfrió a 77°C (170°F), y se añadieron 314 gramos de Jeffcat DPA. La mezcla de reacción se agitó a 79-85°C (175-185°F) durante 40 minutos para producir un prepolímero terminado en NCO. La mezcla se enfrió a 63°C (145°F) y se añadieron 69 gramos de ácido acético glacial durante 15 minutos con agitación. Una porción (3.060 gramos) del prepolímero parcialmente neutralizado se añadió mezclando a 4.000 g de agua a 18°C (65°F), que contenía 98 gramos de ácido acético glacial y 5 gramos de DeeFo 97-3, a lo largo de 10-15 minutos para formar una dispersión acuosa de prepolímero de poliuretano terminado en NCO catiónico. El NCO restante se dejó reaccionar con agua durante la noche produciendo de este modo una dispersión acuosa estable (sin coágulos ni floculos) estable de poliuretano catiónico que tenía las siguientes propiedades: contenido de sólidos totales - 43,6%, pH 4,7 y viscosidad Brookfield de -70 mPa·s (cP). El diámetro medio de la distribución del tamaño de partícula fue de 26 nm (medida por Malvern y referida como distribución Gaussiana de intensidad media). El peso molecular medio ponderal se midió a 42.500 g/mol. La máxima resistencia a la tracción se midió a 25,9 Mpa (3.750 psi) (desviación típica = 7,07 MPa (170 psi)), elongación a la rotura de - 620% (desviación típica = 30%) y módulo a 100% de elongación de - 7,07 MPa (1.025 psi) (desviación típica = 0,241 MPa (35 psi)).

El producto resultante de este ejemplo se comparó con una dispersión aniónica de poliuretano Sancure® 861 Disponible en Lubrizol en la aplicación de impresión por chorro de tinta. La resistencia a la abrasión en seco y en húmedo, el graneado y el moteado para las tintas cian, magenta, amarillo y negro eran todos superiores para el poliuretano catiónico de este ejemplo.

Ejemplo 4

La síntesis se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que se utilizaron los siguientes ingredientes y cantidades.

Ingrediente	Peso, g
PTHF 2000	446
H12MDI	141
IPDI	120
Jeffcat DPA	76
Ácido acético	16,8 + 20,4
Porción prepolimérica dispersada	652
DeeFo 97-3	1
Agua	844

La dispersión acuosa limpia y estable de poliuretano catiónico obtenida tenía las siguientes propiedades: 44,3% de contenido total de sólidos, pH 5,6, viscosidad Brookfield de 64 mPa.s (cP), tamaño medio de partícula 34 nm, peso molecular medio ponderal de 44.950 g/mol, tracción final 8,62 MPa (1.250 psi) (desviación típica = 0,621 MPa (90 psi)), elongación a la rotura -1,080% (desviación típica = 70%), y módulo a 100% de elongación - **2.55 MPa** (370 Psi) (desviación típica = 0.276 MPa (40 psi)).

Ejemplo 5

La síntesis se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que se utilizaron los siguientes ingredientes y cantidades.

Ingrediente	Peso, g
PTHF 2900	490
IPDI	217
Jeffcat DPA	76
Ácido acético	16,8 + 20,4
Porción prepolimérica dispersada	670

ES 2 625 253 T3

Ingrediente	Peso, g
DeeFo 97-3	1
Agua	844

5 La dispersión acuosa limpia y estable de poliuretano catiónico obtenida tenía un contenido total de sólidos de 45,0%, pH 5,3, Viscosidad Brookfield de 58 MPa·s (cP), tamaño medio de partícula de 45 nm y peso molecular medio ponderal de 79.100 g/mol.

Ejemplo 6

10 La síntesis se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 3 excepto que se utilizaron los siguientes ingredientes y cantidades.

Ingrediente	Peso, g
PTHF 650	243
H12MDI	156
IPDI	132
Jeffcat DPA	57
Ácido acético	12,6 + 12,6
Porción prepolimérica dispersada	400
DeeFo 97-3	0,6
Agua	519

15 La dispersión acuosa limpia y estable de poliuretano catiónico obtenida tenía las siguientes propiedades: 41,8% de contenido total de sólidos, pH 6,0, viscosidad Brookfield de 60 MPa·s (cP), tamaño medio de partícula de 25 nm, 30,3 MPA (4.400 psi) (desviación típica = 0,207 MPA (30 Psi)), elongación a la rotura - 420% (desviación típica = 40%), y módulo a 100% de elongación -12,4 MPA (1.800 psi) (desviación típica = 0,552 MPA (80 psi)).

Ejemplo 7

20 La síntesis se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se utilizaron los siguientes ingredientes y cantidades.

Ingrediente	Peso, g
PTHF 1000	343
H12MDI	344
Jeffcat DPA	74
Ácido acético	38,7
Porción prepolimérica dispersada	690
DEE FO PI-40	0,57
Agua	913

25 La dispersión acuosa limpia y estable de poliuretano catiónico obtenida tenía 40,9% de contenido total de sólidos, pH 6,6, viscosidad Brookfield de 42 MPa·s (cP), y un tamaño medio de partícula de 30 nm.

Ejemplo 8

30 Se utilizaron las mismas condiciones que en el Ejemplo 3 y se utilizaron los siguientes ingredientes y cantidades.

ES 2 625 253 T3

Ingrediente	Peso, g
PPG 1025	345
IPDI	210
Jeffcat DPA	35
Ácido acético	7,6+7,6
Porción prepolimérica dispersada	410
DeeFo 97-3	0,6
Agua	680

La dispersión acuosa limpia y estable de poliuretano catiónico obtenida tenía 39,3% de contenido total de sólidos, pH 5,8, viscosidad Brookfield de 45 MPa·s (cP), y un tamaño medio de partícula de 58 nm.

5 Ejemplo comparativo B

Se utilizaron las mismas condiciones que en el Ejemplo 8, excepto que se usó N-metil dietanolamina en lugar de Jeffcat DPA. Se utilizaron los siguientes ingredientes y cantidades.

Ingrediente	Peso, g
PPG 1025	295
IPDI	260
N-MeDEA	38
Ácido acético	7,6+7,6
Porción prepolimérica dispersada	400
DeeFo 97-3	0,6
Agua	530

10 La dispersión lechosa blanca inicialmente se desestabilizó y se coaguló proporcionando una masa sólida de color blanco en el plazo de 3 horas.

15 Ejemplo 9

Se utilizaron las mismas condiciones que en el Ejemplo 3 y se utilizaron los siguientes ingredientes y cantidades.

Ingrediente	Peso, g
PPG 1025	370
IPDI	200
Jeffcat DPA	23
Ácido acético	5,1+5,1
Porción prepolimérica dispersada	400
DeeFo 97-3	0,6
Agua	540

20 La dispersión acuosa estable de poliuretano catiónico obtenida tenía un contenido total de sólidos de 43,2%, pH 5,6, viscosidad Brookfield de 42 MPa·s (cP), y un tamaño medio de partícula de 640 nm. Se separaron mediante filtración 7 gramos de coágulo húmedo por medio de una manga de filtro de 75 µm.

Ejemplo comparativo C

25 Se utilizaron las mismas condiciones que en el Ejemplo 9, excepto que se usó N-metil dietanolamina en lugar de Jeffcat DPA. Se utilizaron los siguientes ingredientes y cantidades.

Ingrediente	Peso, g
PPG 1025	340
IPDI	230
N-MeDEA	25
Ácido acético	5,1+5,1
Porción prepolimérica dispersada	420
DeeFo 97-3	0,6
Agua	560

5 La dispersión lechosa de color blanco obtenida se filtró a través de una manga de filtro de 75 µm media hora después de la preparación. La filtración fue muy lenta y se recogieron 20 gramos de coágulo por el filtro. En el plazo de cuatro horas, la dispersión se desestabilizó y se coaguló completamente proporcionando una masa sólida de color blanco. Una parte de la dispersión se diluyó de un contenido teórico de sólidos del 42% a 34% mediante agua DM después de la filtración. La dispersión diluida se solidificó en el plazo de 8 horas después preparar la dispersión.

10 Ejemplo 10 (no de acuerdo con la invención)

Se utilizaron las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó Jeffcat ZF-10 en lugar de Jeffcat DPA. Se utilizaron los siguientes ingredientes y cantidades.

Ingrediente	Peso, g
PPG 1025	288
IPDI	170
Jeffcat ZF-10	43
Ácido acético	27
Porción prepolimérica dispersada	330
DEE FO PI-40	0,4
Agua	560

15 La dispersión acuosa limpia y estable de poliuretano catiónico obtenida tenía 35,1% de contenido total de sólidos, pH 6,8, viscosidad Brookfield de 25 MPa·s (cP), y un tamaño medio de partícula de 65 nm.

20 El producto de este ejemplo demostró una propiedad única mejor descrita como adhesivo no cohesivo. Las películas fabricadas a partir de este polímero tienen muy buena resistencia al bloqueo, *es decir.*, carecen de cohesión, y sin embargo se adhieren fácilmente a una variedad de sustratos tales como vidrio y piel. Esto es probablemente el resultado de un contenido relativamente alto de segmento duro y la naturaleza catiónica del polímero con la amina situada en los extremos de la cadena.

25 Ejemplo 11 (no de acuerdo con la invención)

La dispersión de poliuretano catiónico del Ejemplo 10 se usó para preparar un híbrido acrílico-uretano con un contenido de tensioactivo libre ultra bajo y una distribución de tamaño de partícula muy estrecha de acuerdo con el siguiente procedimiento.

30 A un matraz de vidrio de cuatro bocas de 5 L sumergido en un baño de agua y equipado con un agitador, condensador de reflujo, termómetro y tubo de entrada de nitrógeno, se le añadieron 1800 gramos de agua DM y 21 gramos de la dispersión del Ejemplo 11. En una atmósfera de nitrógeno, la temperatura del contenido del recipiente se llevó a 72°C y se añadió la solución de iniciador de 3,7 gramos de V-50 en 44 gramos de agua DM. Inmediatamente después, se inició la adición de la siguiente mezcla de pre-emulsión de monómeros durante el periodo de 2,5 horas: 375 gramos de agua DM, 21 gramos de metilen-bis-acrilamida, 3,8 gramos de Arquad 16-29, 14 gramos de acrilamida, 4,6 gramos de Ageflex FM1Q80MC, 248 gramos de estireno y 1200 gramos de acrilato de etilo. Al mismo tiempo, comenzaron a añadirse 11 gramos de solución de V-50 en 445 gramos de agua DM a una velocidad constante durante el periodo de 3,5 horas. La temperatura se mantuvo a 72°C durante 4 horas. Media

hora después de que se agotara la solución de V-50, se enfrió el contenido a 57°C y se añadió la solución de 1,6 gramos de hidroxipropóxido de terc-butilo al 70% y 0,5 gramos de Arquad 16-29 en 4,5 gramos de agua DM. Después de 20 minutos de mezclado, se añadió una solución de 2,2 gramos de ácido eritórbico en 46 gramos de agua DM.

- 5 La dispersión acuosa diluida con agua de híbrido acrílico-poliuretano catiónico tenía las siguientes propiedades: Contenido de sólidos totales - 34,8%, pH 4,1, tamaño de partícula - 216 nm (*PDI* = 1,1). La temperatura de transición vítrea se midió a +11°C.

Ejemplo 12 Híbrido acrílico-uretano profético basado en los Ejemplos 1, 3, 9

- 10 Durante la ejecución de cualquiera de los ejemplos de la invención anterior, en particular, los Ejemplos 1, 3, 4 y 9, los monómeros polimerizables por radicales libres y sus mezclas se pueden añadir al prepolímero en cualquier punto de su preparación, tal como antes o después de que el prepolímero se disperse en agua. Los monómeros más comúnmente utilizados son metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilonitrilo y estireno.
- 15 La cantidad de monómeros añadidos es típicamente de 5 a 70% en peso basándose en el peso del prepolímero. Por ejemplo, de 20 a 50% en peso de la combinación 50:50 en peso de metacrilato de metilo-acrilato de butilo. La adición de pequeñas cantidades de inhibidores de polimerización tales como BHT y el recubrimiento del prepolímero con el aire empobrecido en oxígeno es beneficioso para la seguridad y fiabilidad de las operaciones. Después de que el prepolímero diluido con monómeros se disperse en agua de acuerdo con las ilustraciones enseñanzas de
- 20 esta invención, se puede impartir la polimerización por radicales libres mediante el uso de iniciadores de radicales libres, en particular mediante combinaciones rédox que permiten llevar a cabo la polimerización a temperaturas moderadas. Los sistemas rédox tradicionales se basan en peróxidos tales como hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de hidrógeno y persulfato sódico y agentes reductores tales como bisulfito sódico, ácido eritórbico, formaldehídosulfoxilato de sodio, Bruggolite™ FF6 de Bruggemann Chemicals, tetrametiletilendiamina y mercaptanos. También se pueden usar aceleradores tales como compuestos que contienen hierro.

Se pueden añadir monómeros insaturados adicionales en cualquier momento después de que el prepolímero se disperse en agua.

- 30 El procedimiento descrito dará lugar a dispersiones acuosas de híbrido de vinilo-uretano catiónico con alto contenido en sólidos totales y baja viscosidad.

Ejemplo 13

- 35 Se hicieron reaccionar PTHF 1000 (279 gramos), H12MDI (136 gramos) e IPDI (115 gramos) a 102-107°C (215 - 225°F) bajo una capa de nitrógeno seco durante una hora. La mezcla de reacción se enfrió a 77°C (170°F), y se añadieron 57 gramos de Jeffcat DPA. La mezcla de reacción se agitó a 79-85°C (175-185°F) durante 40 minutos. La mezcla se enfrió a 66°C (150°F), se eliminó el purgado con nitrógeno del espacio libre y se añadieron 65 gramos de metacrilato de metilo seguido de 13 gramos de ácido acético glacial. Se añadió una porción (420 gramos) del
- 40 prepolímero parcialmente neutralizado mezclando con 830 g de agua a 18°C (65°F), que contenía 13 gramos de ácido acético glacial y 0,6 gramos de DeeFo 97-3, a lo largo de 10-15 minutos para formar una dispersión acuosa. Después de unos 50 minutos de mezclado, se añadieron 7 gramos de solución de tBHP al 3,5% bajo un manto de nitrógeno y se mezclaron durante 10 minutos. A continuación, se mezclaron 11 gramos de solución al 2% de ácido eritórbico. Después de 1 hora, se repitieron adiciones de tBHP y ácido eritórbico. Después de dejar que el NCO
- 45 restante reaccionara con agua durante la noche a 50°C, se produjo una dispersión acuosa limpia (sin coágulos ni flóculos) que tenía las siguientes propiedades: contenido de sólidos totales - 31,9%, pH 5,6 y viscosidad Brookfield - 10 MPa·s (cP), diámetro medio de la distribución del tamaño de partícula - 34 nm (medida por Malvern y referida como distribución Gaussiana de intensidad media), metilmetacrilato residual - 400 ppm.

- 50 Ejemplo 14

Se utilizaron las mismas condiciones que en el Ejemplo 13, excepto que se utilizó estireno en lugar de metacrilato de metilo. Se produjo una dispersión acuosa estable que tenía las siguientes propiedades: contenido total de sólidos - 31,7%, pH 5,6 y viscosidad Brookfield - 8 MPa·s (cP), diámetro medio de la distribución del tamaño de partícula - 37

55 nm (medida por Malvern y referida como distribución Gaussiana de intensidad media), estireno residual - 200 ppm.

Ejemplo 15

- 60 Se utilizaron las mismas condiciones que en el Ejemplo 13, excepto que, además de metacrilato de metilo, se añadieron 65 gramos de acrilato de butilo. Se obtuvo una dispersión acuosa estable que tenía las siguientes propiedades: contenido de sólidos totales - 31,2%, pH 5,8 y viscosidad Brookfield - 8 cP, diámetro medio de distribución de tamaño de partícula - 39 nm (medida por Malvern y referida como distribución Gaussiana de intensidad media), acrilato de butilo residual - 150 ppm, y metacrilato de metilo no detectable.

Ejemplo 16

Se hicieron reaccionar PTHF 1000 (217 gramos), Tegomer D - 3403 (150 gramos) e IPDI (203 gramos) a 88-96°C (190 - 205°F) bajo un manto de nitrógeno seco durante una hora. La mezcla de reacción se enfrió a 60°C (140°F), y se añadieron 29 gramos de Jeffcat DPA. La mezcla de reacción se agitó a 79-85°C (175-185°F) durante 40 minutos para producir un prepolímero terminado en NCO. La mezcla se enfrió a 60°C (140°F) y se añadió una porción (400 gramos) del prepolímero mezclando con 650 gramos de agua a 21°C (70°F), que contenía 0,6 gramos de DEE FO 97-3, en el transcurso de 5 minutos para formar una dispersión acuosa. El NCO restante se dejó reaccionar con agua a 35-41°C, produciendo de este modo una dispersión acuosa estable de poliuretano catiónico no estabilizada iónicamente con un contenido de sólidos totales del 39,4%, un pH de 8,4, V.B. de 55 MPa·s (cP), y un diámetro medio de distribución de tamaño de partícula de 59 nm (medida por Malvern y referida como distribución Gaussiana de intensidad media).

La dispersión catiónica no estabilizada iónicamente resultante de este ejemplo se comparó con una dispersión aniónica de poliuretano Sancure® 861 Disponible de Lubrizol y el producto del Ejemplo 3 en la aplicación de impresión por chorro de tinta. La densidad de imagen para las tintas cian, magenta, amarilla y negra y la resistencia de bloque fueron todas superiores para el poliuretano en este ejemplo.

Ejemplo 17

En un reactor se cargaron los siguientes materiales: Piothane 67-1000 HNA (109,9 gramos), Tegomer D3403 (376,2 gramos) y Desmodur W (274,2 gramos). La mezcla se calentó lentamente a 104,4°C (220°F) y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. La mezcla de reacción se enfrió a 80°C (176°F). Se añadió Jeffpa DPA (23,5 gramos) durante 10 minutos y las mezclas de reacción se elevaron y se mantuvieron a 90°C (194°F) durante 60 minutos. Se encontró que el isocianato (NCO) restante era 5,39% por medio de titulación con DBA y HCl 1,0 M. La mezcla de reacción se enfrió a 80°C (176°F) seguido de la adición de sulfato de dietilo (16,2 gramos) durante 10 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a 80°C (176°F) durante 60 minutos. Se cargó una porción del prepolímero (628 gramos) durante el transcurso de 10 minutos en otro reactor que contenía agua (1422 gramos) a 20°C (68°F). Cuando se completó la dispersión del prepolímero, se dejó continuar la extensión de la cadena por medio de reacción con agua permitiendo que la mezcla de reacción se agitara durante toda la noche.

Propiedades de dispersión: Sólidos totales = 30,5%, pH = 8,28, viscosidad Brookfield = 50 MPa·s (cP), tamaño de partícula = 30,3 nm.

Ejemplo 18

En un reactor se cargaron los siguientes materiales: Terethane® 2000 (342,5 gramos), Tegomer D3403 (154,2 gramos), Desmodur W (222,3 gramos), diestearato de pentaeritritol (30,8 gramos) y Jeffcat DPA (21,1 gramos). La mezcla se calentó lentamente a 104,4°C (220°F) y se mantuvo a esta temperatura durante 110 minutos. Se encontró que el isocianato (NCO) restante era 3,59% por medio de titulación con DBA y HCl 1,0 M.

La mezcla de reacción se enfrió a 71°C (160°F) seguido de la adición de sulfato de dietilo (29,1 gramos) durante 10 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a 71°C (160°F) durante 35 minutos.

Se cargó una porción del prepolímero (638 gramos) durante el transcurso de 15 minutos en otro reactor que contenía agua (1382,7 gramos) a 20°C (68°F). Cuando se completó la dispersión del prepolímero, se añadió etilendiamina al 16,7% en agua (58,9 gramos) durante 30 minutos. La mezcla de reacción se dejó agitar durante una noche. Propiedades de dispersión: Sólidos totales = 30,6%, pH = 7,28, viscosidad Brookfield = 14 MPa·s (cP), tamaño de partícula = 59,5 nm.

Ejemplo 19

A la dispersión del Ejemplo 3 que contenía 20 gramos de sólidos secos, se le añadieron 0,06 gramos de ácido fosfórico acuoso al 25%. Se aplicó un recubrimiento húmedo de 254 µm (10 mil) sobre una lámina Mylar P300-7C y se secó al aire durante la noche. Se llevó a cabo el envejecimiento térmico acelerado durante 60 minutos en un horno de convección a 149°C (300°F). Para la comparación se utilizó la dispersión no modificada del Ejemplo 3. El valor L (medida de blancura) para películas no calentadas se midió a 73,8. Después de envejecer durante 1 hora a 149°C (300°F), el valor L para la película comparativa fue 63,4, y para la película con ácido fosfórico, el valor L se midió a 72,1. Este ejemplo demuestra una alta eficiencia de pequeñas cantidades de ácido fosfórico en la estabilización térmica de poliuretano catiónico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una dispersión acuosa de poliuretano catiónico (PUD) que comprende una dispersión acuosa de un poliuretano que tiene un cadena principal de poliuretano con uno o más grupos amino terciarios enlazados unidos lateralmente a dicha cadena principal de poliuretano, donde dichos grupos amino terciarios están opcionalmente parcial o totalmente neutralizados o cuaternizados y en donde dichos grupos amina terciaria están separados de dicha cadena principal de poliuretano por al menos dos átomos intermedios en su grupo de enlace.
- 10 2. La dispersión de la reivindicación 1, en donde los grupos amino terciarios enlazados son incorporados al poliuretano haciendo reaccionar al menos un compuesto de grupo amino terciario que tiene aproximadamente dos hidrógenos reactivos con isocianato durante la síntesis de dicho poliuretano y en donde dichos grupos amino terciarios neutralizados o cuaternizados forman grupos catiónicos.
- 15 3. La dispersión de la reivindicación 2, en donde dicha cadena principal de poliuretano también comprende unidades repetitivas de la reacción de un polioli que tiene dos o más hidrógenos reactivos con isocianato, en donde dicho polioli comprende al menos un poliéster polioli, policarbonato polioli o poliéter polioli.
- 20 4. La dispersión de la reivindicación 1, en donde el contenido total en sólidos de la dispersión acuosa de poliuretano catiónico es al menos 25% en peso.
- 25 5. La dispersión de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente radicales estabilizantes coloidales no iónicos o zwitteriónicos anclados a dicho poliuretano.
- 30 6. La dispersión de la reivindicación 2 ó 3, en donde al menos uno de dicho al menos un compuesto de grupo amino terciario que tiene dos hidrógenos activos comprendía uno o más grupos amino terciarios enlazados por compuesto.
- 35 7. La dispersión de cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 ó 6, en donde dicho poliuretano deriva de la reacción de al menos un diisocianato alifático o aromático con dicho al menos un compuesto de grupo amino terciario.
- 40 8. La dispersión de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichos grupos amino terciarios enlazados están presentes en cantidades de 0,1 a 10 miliequivalentes por gramo de poliuretano, o en donde dichos grupos amino terciarios enlazados están presentes en cantidades de 0,3 a 3 miliequivalentes por gramo de poliuretano.
- 45 9. La dispersión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dichos grupos amino terciarios enlazados derivan de 3-dimetilaminopropilamino-1,1'-bis-(propan-2-ol) o éter N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbisaminoetilico.
- 50 10. La dispersión de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos el 25% de dichos grupos amino terciarios enlazados son neutralizados para formar centros catiónicos, o en donde al menos el 25% de dichos grupos amino terciarios enlazados están cuaternizados para formar centros catiónicos.
- 55 11. La dispersión de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la dispersión se mezcla con poli(alcohol vinílico).
- 60 12. Un recubrimiento para aplicación de impresión digital a base de agua que comprende la dispersión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Un método para preparar la dispersión de poliuretano (PUD) de la reivindicación 1, haciendo reaccionar uno o más compuestos con al menos un grupo amino terciario y 2 hidrógenos activos con un diisocianato para formar un poliuretano que tiene un cadena principal de poliuretano con uno o más grupos amino terciarios enlazados, en donde el grupo amino terciario se sitúa en el compuesto del grupo amino terciario de manera que se forman grupos amino terciarios enlazados a partir de la reacción con diisocianato y al menos uno de dichos grupos amino terciarios enlazados están separados de la cadena principal de poliuretano por al menos 2 átomos.
14. Un método de la reivindicación 13, en donde la dispersión de poliuretano se prepara a partir de un prepolímero de poliuretano cuya cadena se extiende durante la dispersión o después de la dispersión en agua.
15. Un sustrato receptivo de tinta recubierto con la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.