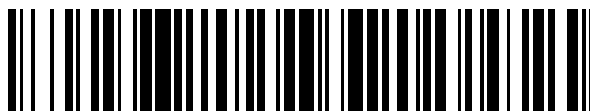


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 972**

51 Int. Cl.:

C08G 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2014 PCT/US2014/014426**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14126741**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2014 E 14705004 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2956495**

54 Título: **Dispersiones de poliamida-uretano de base acuosa**

30 Prioridad:

13.02.2013 US 201361764216 P

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

23.01.2018

73 Titular/es:

LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.

(100.0%)

9911 Brecksville Road

Cleveland, OH 44141-3247, US

72 Inventor/es:

ERDODI, GABOR;

POURAHMADY, NASER;

LAI, JOHN TA-YUAN y

PAJERSKI, ANTHONY D.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 650 972 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 de poliamida-uretano de base acuosa

5 **Campo de la invención**

La invención se relaciona con dispersiones poliméricas de base acuosa de tipo poliuretano que tienen un segmento de poliamida N-alquilada. Cuando se pone en dispersión en agua, incluirá dispersante/surfactante, ya sea como un componente de molécula separada o químicamente reaccionado con el polímero. Controlando la cantidad de N-alquilación de las uniones poliamida y la uniformidad del espaciado entre las uniones amida, se pueden controlar las propiedades de la porción de poliamida para obtener propiedades termoplásticas y/o elastoméricas. La poliamida puede aportar una buena resistencia a solventes, buenas propiedades elastoméricas, resistencia a la radiación UV y resistencia a la hidrólisis.

15 **Antecedentes de la invención**

GB 779247(A), publicada el 17 de julio de 1957, muestra poliamidas secundarias lineales para compuestos de estufa (frecuentemente en combinación con poliisocianatos). GB 1452073(A), publicada el 6 de octubre de 1976, muestra una mezcla de (A) un polímero polihidroxil lineal libre de unidades de tereftalato de etileno de peso molecular 400-4.000 y que es líquido a 80°C; (B) un poliéster lineal con un peso molecular de 400 a 3.000, con un punto de fusión de 50-220°C y donde un 35-95% molar de la cadena molecular es tereftalato de etileno; (C) una poliamida lineal de peso molecular 400-4.000 y un punto de fusión de 100 a 200°C, en donde al menos un 80% de los grupos terminales son grupos amino, y (D) un diisocianato orgánico.

AU 669215 (B2), publicada el 12 de mayo de 1994, mostraba una poliamida con un peso molecular de 200-2.000 procedente de diversos anhídridos o haluros de diácidos con diaminas, aminoalcohol, aminotiol y mezclas de estos compuestos de aminas. La poliamida representa de un 6 a un 25% en peso de las resinas totales. La poliamida reacciona con un exceso de diisocianato para crear una resina acabada en isocianato con un peso molecular de 25.000 a 50.000. Las resinas son usadas en revestimientos basados en solventes.

EP 595281(A2), de BASF, publicada el 4 de mayo de 1994, muestra un poliuretano modificado con poliamida iónica y no iónica hidrodispersable para uso en sistemas de capa transparente y capa base para automóviles. El equivalente AU es AU 4903693.

EP595286(A1), de BASF, publicada el 4 de mayo de 1994 e interpretada en base a AU-B-49162/93, muestra una resina de poliuretano modificado con poliamida basada en solvente para uso en capas transparentes y capas bases de automóviles.

"Novel Poly(urethane-amide)s from Polyurethane Prepolymer and Reactive Polyamides. Preparation and Properties", Polymer Journal, Vol. 34, Nº 6, pp. 455-460 (2002), describe una poliamida soluble que contiene grupos hidroxilo alifáticos en el esqueleto que reaccionan con un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato que están rematados en el extremo con fenol. Se mezclaron la poliamida y el prepolímero entre sí y se vaciaron sobre sustratos de vidrio. Se trataron las películas vaciadas con calor para liberar el fenol, desbloqueando así los isocianatos, que reaccionaron entonces con los grupos hidroxilo de la poliamida.

US 7.276.570, concedida a Acushnet Company, desvela composiciones para equipamientos de golf, tales como pelotas de golf que tienen composiciones elastoméricas termoplásticas, termoendurecibles, moldeables o triturables que incluyen al menos un polímero que tiene una pluralidad de restos aniónicos unidos al mismo. Las composiciones pueden ser usadas como parte de la construcción de pelotas de golf.

WO2006/053777 A1, de Novartis Pharma GmbH, desvela prepolímeros de poliamida que contienen poli(oxialquileno) entrecruzable que pueden ser usados para obtener prepolímeros hidrosolubles que se pueden utilizar como un componente en lentes de contacto.

US 2006/0047083A1, publicada el 2 de marzo de 2006, desvela polímeros termoplásticos tribloque del tipo ABA, donde los bloques A representan segmentos duros, tales como segmentos de tipo uretano, urea, uretano-urea o amida, y los bloques B representan segmentos blandos, tales como poliéteres alifáticos, poliésteres alifáticos, poli(dimetilsiloxano)s, polialcanos y sus copolímeros.

US2008/081870A1 (equivalente a EP 190577(A2)), de Bayer, describe una composición de apresto que comprende unidades repetitivas de poliuretano-poliurea con unidades repetitivas que contienen amida carboxílica. El esqueleto contiene de un 0,75 a un 10% en peso de grupos C(O)-NH. La composición es usada como apresto para fibras de vidrio utilizadas en composiciones de nilón.

US 5.610.224 (equivalente a EP059581), de BASF, desvela polímeros de poliuretano modificados con poliamida iónicos y no iónicos para uso en composiciones de revestimiento, un método para su formación y composiciones de revestimiento que contienen estos polímeros.

5 US 2008/0223519 A1 (equivalente a WO2008/070762 A1), concedida a Arizona Chemical Company, desvela poliamida poliols y poliuretanos, métodos para su preparación y utilización y productos preparados a partir de ellos. Desvela productos de reacción de una diamina polimérica y no polimérica con ácido dicarboxílico y ácido carboxílico hidroxil-substituido. También desvela reacciones de la poliamida con diisocianatos.

10 "Polyurethane-Amide Hybrid Dispersions", Journal of Polymer Engineering, Vol. 29, Nº 1-3, pp. 63-78, 2009, describe poliuretanos acuosos con grupos amida en los segmentos duros que fueron preparados por prolongación de cadena del prepolímero con diversos ácidos dicarboxílicos. Se estudiaron el tamaño de partícula y las propiedades mecánicas y mecánicas dinámicas de las películas moldeadas, junto con el hinchamiento en agua y la adhesión.

15 WO2011/052707A1, titulada Aqueous Polyamide Resin Dispersion, Method for Producing the Same, and Laminate, desvela la preparación de una poliamida dispersable en solventes para laminados.

US 2011/0124799 A1, de E. I. Du Pont de Nemours and Company, describe tintas de chorro de tinta para tejidos que contienen poliuretanos entrecruzados y que además contienen componentes reactivos adicionales.

20 EP 449419 A1 describe la reacción de aminoalcoholes primarios con poliamida-éteres acabados en ácido para crear polímeros acabados en hidroxilo.

25 US 3.935.146 desvela una poliuretano amida que contiene unidades de óxido de etileno y que está adaptada para dispersarse en agua sin añadir emulsionantes, y se proporcionan dispersiones que la contienen. Las dispersiones producen revestimientos sobre cuero y otros substratos que tienen un aspecto brillante mejorado.

30 US 4.169.080 desvela revestimientos a base de agua que tienen gotitas de líquido dispersas que contienen agua de un material orgánico hidroxil-funcional inmiscible en agua, que se emulsionan en el agua, teniendo el agua dispersa en ella una sal de amina constituida por una sal de un ácido solubilizador con una poliamida que tiene una pluralidad de grupos amina primarios terminales. Aproximadamente uno de los grupos amina primarios de la poliamida está sin substituir, y al menos aproximadamente un 70% de los átomos de hidrógeno del amino reactivos con isocianato de la poliamida distintos de los del grupo amina primaria no substituido reaccionan con un grupo isocianato de un poliisocianato orgánico, el resto de los grupos isocianato del cual están bloqueados por un agente bloqueante volátil. Los grupos isocianato bloqueados no son reactivos a temperatura ambiente y los grupos isocianato no bloqueados son reactivos con la funcionalidad hidroxil del material hidroxil-funcional orgánico a temperatura elevada. Estos revestimientos pueden ser aplicados por electrorrecubrimiento u otros métodos de aplicación más convencionales, y son curables en películas duras, flexibles, resistentes a solventes y adecuadas para uso en aplicaciones de imprimadores y otros revestimientos.

40 US 4.463.157 desvela resinas de aminourea que contienen grupos amida catiónicas autocurables, si es necesario con agrupamientos de uretano, que son el producto de reacción de al menos (A) una poliaminoamida que ha sido producida a partir de (1) uno o más ácidos grasos predominantemente superiores y una o más alquilen- o polialquilen-poliaminas y/o (2) ácidos grasos diméricos, si es necesario en mezcla con ácidos grasos substancialmente insaturados predominantemente superiores, y una o más alquilen- o polialquilen-poliaminas, y que además contiene parcialmente agrupamientos de amidina cíclica producidos bajo separación de agua y, si es necesario, grupos amino bloqueados por ketimina, (B) un diisocianato y, si es necesario, (C) (1) una alil- o metalilamina primaria y/o secundaria y/o (2) una o más aminas alifáticas, cicloalifáticas, heterocíclicas o aromáticas primarias y/o secundarias saturadas y/o (3) un alcohol alílico o metalílico y/o (4) uno o más alcoholes cíclicos o policíclicos, que están olefinicamente insaturados en sus sistemas de anillo cíclico o policíclico, y/o (5) un monoalcohol con un átomo de N terciario y/o diol con, si es necesario, un átomo de N terciario, y que se han hecho dispersables en agua con un ácido bajo la formación de grupos catiónicos. También se desvela un método para la deposición catiónica de dichas resinas sobre substratos.

55 JP S56-149417 desvela una resina útil como agente para el tratamiento de tejidos o similar mediante reacción de un compuesto poliisocianato con un derivado de poliamida obtenido por reacción de un componente de ácido policarboxílico que contiene un ácido sulfadicarboxílico (sal) con un componente poliamino.

60 EP 0135209 desvela una composición de revestimiento acuosa basada en una resina de aminourea catiónica que tiene un número de amina de 3-250 y que se obtiene por reacción de A) un isocianato orgánico que tiene 1-4 grupos isocianato y 2-48 átomos de carbono con B) una poliaminoamida que tiene un número de amina de 40-500 formada a partir de 1) un ácido mono- y/o dicarboxílico que tiene 2-40 átomos de carbono y 2) una poliamina que tiene 2-8 grupos amino primarios y/o secundarios y 2-20 átomos de carbono, y neutralización de al menos parte de los grupos

donde dicho oligómero de poliamida tiene unidades repetitivas unidas junto con uniones químicas que comprenden uniones amida y eventualmente unidas con otras uniones químicas:

donde deseablemente al menos un 10% del número total de las uniones que contienen heteroátomos que conectan uniones de tipo hidrocarbonado, más deseablemente al menos un 45%, al menos un 50%, al menos un 55%, al menos un 60%, al menos un 75%, al menos un 80%, al menos un 90% o al menos un 95%, se caracterizan por ser uniones de amida, y al menos un 25%, más deseablemente al menos un 50%, al menos un 65%, al menos un 75%, al menos un 80%, al menos un 90% o al menos un 95%, de las uniones de amida se caracterizan por ser uniones de amida terciaria.

5. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según cualquiera de las realizaciones 1 a 4, donde dicha dispersión de polímero contiene además una especie dispersante para estabilizar coloidalmente dicha dispersión, siendo seleccionada dicha especie dispersante entre el grupo de las aniónicas, catiónicas, no iónicas, zwitteriónicas o sus mezclas.

Esta invención se relaciona con polímeros de uretano resistentes a la hidrólisis útiles para preparar una dispersión en medios acuosos que tienen uniones urea y/o uno o más segmentos de poliamida. El término poliuretano pretende cubrir las uniones de uretano en un polímero. La composición puede contener pequeñas cantidades de otros polímeros y materiales ya sea como mezclas físicas o donde los otros polímeros o materiales reaccionan en el polímero de uretano. El término oligómero de poliamida hará referencia a un oligómero con dos o más uniones de amida, o a veces se especificará la cantidad de uniones de amida. Un subgrupo de oligómeros de poliamida serán las poliamidas telequéticas. Las poliamidas telequéticas serán oligómeros de poliamida con grandes porcentajes, o porcentajes especificados, de dos o más grupos funcionales de un solo tipo químico, *v.g.*, dos grupos amina terminales, lo que significa primarios, secundarios o sus mezclas; dos grupos carboxilo terminales; dos grupos hidroxilo terminales, lo que de nuevo significa primarios, secundarios o sus mezclas; y dos grupos isocianato terminales, lo que significa alifáticos, aromáticos o sus mezclas. Las poliamidas telequéticas acabadas en amina reactivas serán oligómeros de poliamida telequética donde los grupos terminales son ambos de tipo amina, ya sea primaria o secundaria o sus mezclas, es decir, con exclusión de los grupos amina terciarios. En la siguiente descripción, sólo las realizaciones relacionadas con el polímero de uretano guardan conformidad con la invención.

Descripción detallada de la invención

Definiciones: Usaremos los paréntesis para designar 1) que el algo está eventualmente presente, de tal forma que monómero(s) significa monómero o monómeros o (met)acrilato significa metacrilato o acrilato, 2) para calificar o definir aún más un término previamente mencionado, o 3) para enumerar realizaciones más limitadas.

Los polímeros y prepolímeros de poliurea/uretano de esta divulgación son una extensión de las dispersiones de poliuretano por utilización de uniones de amida en segmentos de poliamida como macromonómeros y uniones urea y/o uretano para conectar los segmentos de amida en el polímero o prepolímero. Para expresar más claramente los conceptos, definiremos en primer lugar los poliuretanos convencionales. La tecnología para preparar y usar poliuretanos termoplásticos es bien conocida y se describe, por ejemplo, en US 6.777.466 B2 y J. K. Backus *et al.*, "Polyurethanes", en: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 13, H F. Mark *et al.*, pp. 243-303 (1988). Algunos poliuretanos en dispersiones de poliuretano son macromonómeros con un peso molecular de 500-5.000 g/mol conectados con el residuo de diisocianatos o poliisocianatos.

Los poliuretanos convencionales en dispersiones de poliuretano son generalmente polímeros lineales con segmentos blandos de 500 g/mol a 5.000 g/mol, generalmente derivados de oligómeros acabados en hidroxilo, también conocidos como macromonómeros, unidos con diisocianatos, formando uniones de uretano en ambos extremos del diisocianato por reacción del diisocianato con los grupos hidroxilo de los oligómeros. Las dispersiones de poliuretano son típicamente preparadas preparando primeramente un prepolímero de peso molecular moderado que se dispersa en un medio acuoso, como se indicará más adelante. Los prepolímeros son generalmente de 5.000 g/mol a 100.000 g/mol. Simultáneamente a la dispersión o tras la dispersión, generalmente se prolonga la cadena de los prepolímeros para convertirlos en polímeros de uretano con un peso molecular mayor de 100.000 g/mol. Si se quiere aumentar el tamaño molecular de las uniones de uretano y promover más separación de fase entre los segmentos blandos y duros, los diisocianatos pueden reaccionar además con dioles de bajo peso molecular, *v.g.*, etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol, para unir dos diisocianatos en un diisocianato de mayor tamaño con dos uniones de uretano de unión y una corta copulación de alquileo.

En los poliuretanos convencionales, los segmentos entre cada una de las uniones de uretano proporcionan una o más propiedades importantes al poliuretano. Si la temperatura del uso pretendido del polímero de uretano es significativamente superior a la temperatura de ablandamiento, similar a una T_g, de los segmentos, entonces se considerará a los segmentos como segmentos blandos y el polímero probablemente exhibirá propiedades elastoméricas y puede deformarse mecánicamente en un grado significativo, *v.g.*, un alargamiento del 20-300 ó 400%, sin romperse, ya que el segmento blando se deforma y se desenreda para acomodarse al estrés aplicado. El

segmento blando puede proporcionar resistencia a la fractura y flexibilidad al polímero de poliuretano evitando fracturas de bajo área superficial vítrea de los segmentos duros del polímero.

5 En los poliuretanos convencionales, la fase de uniones de uretano, frecuentemente considerada como segmentos duros por tener una Tg por encima de la temperatura de uso pretendido, puede actuar como entrecruzamientos físicos del polímero. Estos segmentos de uretano, al estar algo uniformemente espaciados a lo largo del polímero de uretano, aproximadamente cada 500-5.000 gramos/mol de segmento del polímero blando, pueden evitar, si se asocian, que los extremos de cada fase elastomérica se muevan. Por lo tanto, cualquier estiramiento y doblez del polímero se almacena elásticamente y el polímero de uretano intenta conservar su forma original después de cada deformación. Los segmentos duros del uretano pueden también hacer que el poliuretano sea más duro si son polímeros de alta Tg o están presentes en grandes cantidades en relación al peso total del poliuretano.

15 Los oligómeros o macromonómeros usados para preparar el poliuretano se caracterizan normalmente como la porción físicamente más débil del poliuretano en términos de resistencia medioambiental. Los segmentos de poliésteres alifáticos tienden a ser susceptibles de escisión de cadena por hidrólisis de las uniones éster. Los segmentos de poliéteres tienden a tener una escasa resistencia a los UV y pueden degradarse por los UV de la luz solar ordinaria. Los segmentos de policarbonatos tienen una mejor resistencia a la hidrólisis y a los UV que los poliésteres y poliéteres, pero son más caros. Por lo tanto, los policarbonatos son usados menos frecuentemente en uretanos que los poliéteres o poliésteres.

20 Una primera porción de esta invención es la sustitución con segmentos de poliamida de los segmentos de poliéster, poliéter o policarbonato en un polímero hecho a partir de segmentos duros derivados de isocianato y los ya mencionados macromonómeros. La sustitución con segmentos de poliamida de los segmentos de poliéster, poliéter o policarbonato puede ser parcial o completa. Se obtendría una resistencia medioambiental óptima gracias a la completa sustitución de los segmentos de poliéster y poliéter, debido a su potencial para sufrir una más fácil escisión de cadena, pero, en alguna aplicación, algunos de los segmentos de poliéster y/o poliéter podrían conservarse por su capacidad para ablandar la porción elastomérica o modificar la compatibilidad del polímero resultante con otras superficies poliméricas. Cuando el polímero de poliésteres o poliéter se degrada por hidrólisis o escisión de cadena activada por UV, el peso molecular del polímero disminuye, de tal manera que el polímero (o segmento) exhibe una menor resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, resistencia a solventes, etc., en relación al mismo polímero antes de la escisión de cadena. El efecto de la exposición a los UV sobre los copolímeros de bloques de nilón 6-polietilenglicol está descrito en Gauvin, Pascal; Lemaire, Jacques, en Makromolekulare Chemie (1987), 188(5), 971-986. En el caso de revestimientos tras la escisión de cadena, los fragmentos de bajo peso molecular del polímero son eliminados mediante solventes, abrasión suave y flujo plástico, dejando el sustrato expuesto sin un revestimiento. En el caso de revestimientos pigmentados y de tintas, la escisión de cadena o fractura da lugar a pérdida de ligante y el pigmento (sin el ligante presente) es eliminado por cualquier solvente o frote o presión suave.

40 Una segunda realización de esta invención es la sustitución con uniones de poliurea de todas o algunas de las uniones de uretano. Las uniones de urea derivan de la reacción de un grupo isocianato con una amina primaria o secundaria. Las uniones de uretano derivan de la reacción de un grupo isocianato con un oxígeno de un grupo hidroxilo. Las uniones de urea forman segmentos duros con temperaturas de fusión superiores a las de las uniones de uretano. Por lo tanto, el aumento del porcentaje de uniones de urea aumenta la temperatura de uso práctico de un polímero, la temperatura a la cual los segmentos duros, si se asocian entre sí, son suficientemente rígidos como para que el polímero no se deforme permanentemente por el flujo plástico en respuesta al estrés.

50 Un segundo beneficio de la primera porción de esta invención (sustitución con segmentos de poliamida de baja Tg de los segmentos de poliéter o poliéster) es que los segmentos de poliamida tienden a promover una mejor humectación y adhesión a una variedad de sustratos polares, tales como vidrio, nilón y metales, que los poliuretanos basados en poliéster o poliéter. La naturaleza hidrofóbica/hidrofílica de la poliamida puede ser ajustada usando diferentes razones de porción de hidrocarbilo a uniones de amida en la poliamida. Los diácidos, las diaminas, los ácidos aminocarboxílicos y las lactamas con grandes proporciones de carbono a nitrógeno tienden a ser hidrofóbicos. Cuando la razón de carbono a nitrógeno en la poliamida se vuelve menor, la poliamida es más hidrofílica.

55 Por lo tanto, los polímeros hechos de segmentos de poliamida pueden tener una buena resistencia a los solventes. Los solventes pueden deformar y estresar un polímero por hinchamiento, causando así un fallo prematuro del polímero o de partes del polímero. Los solventes pueden hacer que un revestimiento se hinche y se delamine de un sustrato en la interfaz entre los dos. La adición de poliamida a un polímero puede aumentar la adhesión a sustratos que tienen superficies similares a, o compatibles con, las poliamidas.

60 En este punto, sería bueno explicar que muchas de las poliamidas de la técnica anterior son poliamidas cristalinas de alto punto de ebullición, tales como 6-nilón, 6,6-nilón y 6,10-nilón, que se funden a temperaturas muy elevadas,

por encima de 100°C, para servir como segmentos blandos si se desea un polímero termoplástico de bloques. En algunas de las publicaciones de la técnica anterior, se añadió la poliamida, frecuentemente un tipo de poliamida cristalino o de alta Tg, únicamente para aumentar la interacción de superficie con un substrato que era compatible con las poliamidas. Para crear un polímero de menor Tg, se añadieron poliésteres, poliéteres o policarbonatos blandos de baja Tg al segmento de poliamida para obtener un segmento elastomérico compuesto de menor Tg. En otras publicaciones de la técnica anterior, sólo se insertaron unas cuantas uniones de poliamida en un polímero para modificar la polaridad del polímero y aumentar la resistencia a solventes o elevar la temperatura de ablandamiento.

Un objetivo de la presente solicitud de patente es usar grandes porcentajes de uniones de amida en segmentos de polímero incorporadas por reacción con poliisocianatos en un copolímero con propiedades termoplásticas, eventualmente elastoméricas, para obtener resistencia a la escisión de cadena por hidrólisis y escisión de cadena activada por UV. Por lo tanto, muchas realizaciones describirán segmentos blandos con grandes porcentajes de uniones totales entre unidades repetitivas en el segmento blando, que son uniones de amida. Algunas realizaciones pueden permitir que algunas uniones entre unidades repetitivas sean distintas de las uniones de amida. En algunas realizaciones, las uniones entre el oligómero de poliamida y los grupos isocianato del poliisocianato tendrán porciones significativas de uniones de urea. Las uniones de urea tienden a tener una mayor temperatura de fusión que las uniones de uretano, y por ello proporcionan mayores temperaturas de uso. Algunas realizaciones pueden permitir que haya uniones de uretano entre los oligómeros de poliamida y los grupos isocianato del componente poliisocianato, cuando la prevención de la escisión de cadena no es una prioridad máxima.

Una importante modificación de las poliamidas convencionales para obtener segmentos blandos de poliamida de baja Tg es el uso de monómeros con grupos terminales amina secundaria en la formación de la poliamida. La unión de amida formada a partir de una amina secundaria y un grupo de tipo ácido carboxílico se llama una unión de amida terciaria. Las aminas primarias reaccionan con grupos de tipo ácido carboxílico para formar amidas secundarias. El átomo de nitrógeno de una amida secundaria tiene unido un átomo de hidrógeno que con frecuencia forma enlaces de hidrógeno con un grupo carbonilo de una amida cercana. Los enlaces de H intramoleculares inducen cristalinidad con alto punto de fusión y actúan como entrecruzamientos que reducen la movilidad de la cadena. Con los grupos amida terciaria, el hidrógeno que está sobre el nitrógeno de la unión de amida es eliminado junto con los enlaces de hidrógeno. Una unión de amida terciaria que tiene un grupo alquilo adicional unido a ella, en comparación con un grupo amida secundaria, que tiene hidrógeno unido a ella, tiene interacciones polares reducidas con grupos amida cercanos cuando el polímero existe en una muestra polimérica a granel. Interacciones polares reducidas significa que las fases vítreas o cristalinas que incluyen la unión de amida se funden a temperaturas más bajas que grupos amida similares que son grupos amida secundaria. Una forma de suministrar reactivo de amina secundaria, un precursor para las uniones de amida terciaria, es substituir el/los átomo/s de nitrógeno del monómero que contiene amina con un grupo alquilo. Otra forma de suministrar un reactivo de amina secundaria es usar una molécula heterocíclica en la que el nitrógeno de la amina forma parte de la estructura del anillo. La piperazina es una diamina cíclica común en la que ambos nitrógenos son del tipo secundario y forman parte del anillo heterocíclico.

Otra modificación para reducir la Tg de los segmentos blandos de poliamida es usar al menos un monómero adicional más allá del número mínimo de monómeros para formar la poliamida. Por lo tanto, para una poliamida formada a partir de una polimerización de lactama, tal como a partir de N-metildodecillactama, se incluiría una lactama adicional, ácido aminocarboxílico, diamina o ácido dicarboxílico en los monómeros para la polimerización para cambiar el espaciamiento (entre unidades repetitivas) entre las uniones de amida formadas por el monómero, de tal modo que el espaciamiento entre las uniones de amida en la poliamida es irregular a lo largo del esqueleto, no la misma dimensión física. Para una polimerización de ácido aminocarboxílico, se incluiría lactama adicional, ácido aminocarboxílico, diamina o ácido dicarboxílico (con diferente longitud física entre los grupos reactivos primarios del monómero) en la mezcla de monómeros para la polimerización para cambiar el espaciamiento entre unidades repetitivas entre las uniones de amida. El cambio de grupos terminales en los monómeros puede también alterar la regularidad en el espaciamiento de las uniones de amida polares y disminuir la Tg efectiva del copolímero. Por lo tanto, la copolimerización de un ácido aminocarboxílico C₆ o una lactama con un diácido C₆ y una diamina C₆ puede alterar la regularidad de las uniones de amida, ya que las unidades de diácido y diamina cambiarían la orientación de la unión de amida de una orientación de cabeza a cola a una orientación de cola a cabeza, alterando ligeramente la uniformidad del espaciamiento de las uniones de amida a lo largo del esqueleto de poliamida. Típicamente, cuando se sigue este procedimiento, se intentaría añadir un monómero alterador que aumentase o disminuyese el número de átomos entre los grupos terminales formadores de amida del/de los monómero/s usado/s como monómero primario en la poliamida. También se podría usar un segundo monómero alterador que tuviera una estructura cíclica (tal como piperazina, un monómero de diamina cíclica donde dos átomos de metileno forman la mitad superior del anillo y dos átomos de metileno forman la mitad inferior del anillo) para alterar la regularidad de la poliamida formada a partir de un diácido reaccionado con un monómero de diamina con dos átomos de metileno entre los átomos de nitrógeno de la diamina.

Otra forma de expresar el uso de un método de copolimerización para reducir la Tg, y por consiguiente la dureza de la poliamida, es que la poliamida se caracteriza por estar dentro de a, b o c

a) cuando dichas uniones de amida derivan de la polimerización de uno o más monómeros y más de un 90% molar de dichos monómeros derivan de la polimerización de monómeros seleccionados entre monómeros de lactama y de ácido aminocarboxílico, entonces dicha poliamida se define como un copolímero de al menos dos monómeros diferentes, lo que significa que dichos monómeros se caracterizan por ser al menos dos monómeros diferentes, ya que tienen una porción de hidrocarbilo de diferente longitud de espaciamento entre los grupos amina y ácido carboxílico, donde cada uno de dichos al menos dos monómeros diferentes está presente en concentraciones molares de al menos el 10%, más deseablemente de al menos el 20 o el 30%, de los monómeros totales de lactama y/o ácido aminocarboxílico en dicha poliamida, o

b) cuando dichas uniones de amida derivan de la polimerización de dos o más monómeros y más del 90% molar de dichos monómeros derivan de la polimerización de monómeros de ácido dicarboxílico y diamina, entonces dicha poliamida se define como un terpolímero de al menos tres monómeros diferentes (lo que significa que dichas uniones de amida se forman a partir de al menos tres monómeros diferentes seleccionados entre el grupo de monómeros de ácido dicarboxílico y diamina, donde dichos al menos tres monómeros diferentes se caracterizan como diferentes entre sí por un grupo hidrocarbilo de diferente longitud de espaciamento entre los grupos ácido carboxílico del ácido dicarboxílico o una diferente longitud de espaciamento entre los grupos amina de la diamina, donde cada uno de dichos al menos tres monómeros diferentes está presente en concentraciones de al menos el 10% molar, más deseablemente de al menos el 20 o el 30% molar, de los monómeros totales en dicha(s) poliamida(s), o

c) con la condición de que, si dichas uniones de amida derivan de la polimerización de una combinación de monómeros de ácido dicarboxílico, diamina y lactama y/o ácido aminocarboxílico, de tal forma que el/los monómero/s de ácido dicarboxílico y el/los monómero/s de diamina totales están presentes en un 10% molar o más, más deseablemente en un 20 o un 30% molar o más, y los monómeros de lactama y ácido aminocarboxílico totales están presentes en la mezcla monomérica en un 10% molar o más, más deseablemente en un 20 o un 30% molar o más, entonces no hay restricciones que requieran monómeros diferentes adicionales.

Usamos el término baja Tg, temperatura de transición del vidrio, incluso aunque nos damos cuenta de que la mayoría de los segmentos de poliamida son inicialmente de bajo peso molecular, y no sería posible fácilmente medir la Tg de los oligómeros de bajo peso molecular, v.g., el valor medido resultaría dramáticamente afectado por el peso molecular. Los polímeros de alta Tg, v.g., que tienen valores de Tg por encima de 70, 80 ó 90°C, medida por calorimetría de barrido diferencial (DSC), tenderían a formar sólidos o geles incluso a bajos pesos moleculares. Por lo tanto, los oligómeros de poliamida, las poliamidas telequéticas e incluso los prepolímeros de poliamidas telequéticas u oligómeros de poliamida son descritos frecuentemente en esta memoria descriptiva por su viscosidad a temperaturas específicas. Se definirán los oligómeros de poliamida de baja Tg como aquellas composiciones que tendrían una Tg, si tienen un peso molecular por encima de 20.000 g/mol, inferior a 50, 25 ó 0°C.

En una realización, el prepolímero telequético tendrá una viscosidad medida mediante un viscosímetro de disco circular Brookfield con el disco circular girando a 5 rpm de menos de 100.000 mPa·S (cps) a una temperatura de 70°C, más deseablemente de menos de 15.000 ó 10.000 mPa·S (cps) a 70°C, aún más deseablemente de menos de 100.000 mPa·S (cps) a 60°C, y más preferiblemente de menos de 15.000 ó 10.000 mPa·S (cps) a 60°C; y aún más preferiblemente de menos de 15.000 ó 10.000 mPa·S (cps) a 50°C. Preferiblemente, estas viscosidades son de prepolímeros netos sin solventes o plastificantes. Estos tipos de viscosidades facilitarán la dispersión del prepolímero como finas gotitas en un medio continuo para formar una dispersión coloidalmente estable. En algunas realizaciones, el prepolímero telequético puede ser diluido con solvente o plastificantes para conseguir viscosidades en estos rangos.

El término oligómero de poliamida se referirá a un oligómero con dos o más uniones de amida, o a veces se especificará la cantidad de uniones de amida. Un subgrupo de oligómeros de poliamida serán las poliamidas telequéticas. Las poliamidas telequéticas serán oligómeros de poliamida con grandes porcentajes, o porcentajes especificados, de dos grupos funcionales de un solo tipo químico, v.g., dos grupos amina terminales (lo que significa primaria, secundaria o sus mezclas), dos grupos carboxilo terminales, dos grupos hidroxilo terminales (lo que de nuevo significa primario, secundario o sus mezclas) o dos grupos isocianato terminales (lo que significa alifático, aromático o sus mezclas). Los rangos para el porcentaje difuncional que se prefieren para cumplir con la definición de telequético son de al menos el 70 ó 80, más deseablemente de al menos el 90 ó 95% molar, de los oligómeros difuncionales, en contraposición a una mayor o menor funcionalidad. Las poliamidas telequéticas acabadas en amina reactiva serán oligómeros de poliamida telequética en donde los grupos terminales son ambos de tipo amina, ya sea primaria o secundaria y sus mezclas, es decir, excluyendo los grupos amina terciaria.

Muchos de los oligómeros, telequéticos y polímeros de esta memoria descriptiva son preparados por reacciones de condensación de grupos reactivos sobre monómero(s) deseado(s). La reacción de condensación de grupos reactivos se definirá como la creación de uniones químicas entre los monómeros. La porción del monómero que se incorpora al oligómero o polímero se definirá como la unidad repetitiva del monómero particular. Algunos monómeros, tales como el ácido aminocarboxílico, o un extremo de diácido que reacciona con un extremo de una diamina, pierden una molécula de agua a medida que el monómero va de un monómero a una unidad repetitiva de

un polímero. Otros monómeros, tales como lactamas, isocianatos, aminas reaccionadas con isocianatos y grupos hidroxilo reaccionados con isocianatos, no liberan una porción de la molécula al ambiente, sino que más bien retienen todo el monómero en el polímero resultante.

5 Definiremos el oligómero de poliamida como una especie con un peso molecular inferior a 20.000 g/mol, *v.g.*, frecuentemente inferior a 10.000, 5.000, 2.500 ó 2.000 g/mol, que tiene dos o más uniones de amida por oligómero. Más adelante, definiremos los porcentajes preferidos de uniones de amida o monómeros que proporcionan como media una unión de amida por unidad repetitiva en diversas especies oligoméricas. Un subgrupo de oligómeros de poliamida serán los oligómeros telequéricos. La poliamida telequérica tiene preferencias de peso molecular idénticas
10 al oligómero de poliamida anterior. El término telequérico ha sido definido anteriormente. Se pueden unir múltiples oligómeros de poliamida o poliamidas telequéricas con reacciones de condensación para formar polímeros, generalmente por encima de 100.000 g/mol.

15 En general, las uniones de amida se forman por la reacción de un grupo ácido carboxílico con un grupo amina o por polimerización con apertura de anillo de una lactama, *v.g.*, donde una unión de amida en una estructura de anillo se convierte en una unión de amida en un polímero. En una realización preferida, una gran porción de los grupos amina de los monómeros son grupos amina secundarios, o el nitrógeno de la lactama es un grupo amida terciaria. Los grupos amina secundarios forman grupos amida terciarios cuando el grupo amina reacciona con ácido carboxílico para formar una amida. Para los fines de esta divulgación, el grupo carbonilo de una amida, *v.g.*, en una lactama, será considerado como derivado de un grupo ácido carboxílico, ya que la unión de amida de una lactama se forma por la reacción del grupo carboxílico de un ácido aminocarboxílico con el grupo amina del mismo ácido aminocarboxílico. La formación de amidas por reacción de grupos ácido carboxílico y grupos amina puede ser catalizada por ácido bórico, ésteres del ácido bórico, boranos, ácido fosforoso, fosfatos, ésteres de fosfato, aminas, ácidos, bases, silicatos y silsesquioxanos. Se pueden encontrar catalizadores y condiciones adicionales en libros de texto, tales como "Comprehensive Organic Transformations", de Larock.
25

Los oligómeros de poliamida y poliamidas telequéricas de esta divulgación pueden contener pequeñas cantidades de uniones éster, uniones éter y uniones uretano, si los monómeros adicionales usados para formar estas uniones son útiles para el uso pretendido de los polímeros. Esto permite incluir otros monómeros y oligómeros en la poliamida para obtener propiedades específicas, que podrían ser necesarias y no obtenibles con un oligómero de segmento de poliamida al 100%. A veces, la adición de poliéter, poliéster o policarbonato proporciona segmentos más blandos, *v.g.*, de menor Tg. A veces, es deseable convertir los grupos terminales carboxílicos o los grupos terminales amina primaria o secundaria de una poliamida en otros grupos terminales funcionales capaces de polimerizaciones de condensación. A veces, se usa un iniciador para la polimerización de cadena del oligómero de una lactama que no genera una unión de amida. A veces, se podría usar un poliéter como segmento o porción de una poliamida para reducir la Tg, o proporcionar un segmento blando, del oligómero de poliamida resultante. A veces, se puede funcionalizar un segmento de poliamida, *v.g.*, difuncional con grupos terminales ácido carboxílico o amina con dos segmentos terminales de poliéter, *v.g.*, de Jeffamine™ D230, para disminuir aún más la Tg de, o proporcionar un segmento blando en, el oligómero de poliamida y crear una poliamida telequérica con grupos terminales amina o hidroxilo. Según la invención, se funcionaliza un segmento de poliamida telequérica acabada en ácido carboxílico por reacción con un aminoalcohol secundario, tal como N-metilaminoetanol, es decir, HN(R^α)(R^β), donde R^α es un grupo alquilo C₁ a C₄ y R^β tiene un grupo alcohol y un grupo alquileo C₂ a C₁₂; de manera alternativa, R^α y R^β pueden interconectarse para formar un grupo alquileo C₃ a C₁₆ que incluye una estructura cíclica y grupo hidroxilo pendiente (tal como en 2-hidroximetilpiperidina), cualquiera de los cuales puede crear una poliamida telequérica con grupos hidroxilo terminales. La reacción de la amina secundaria (contrariamente al grupo hidroxilo) con el ácido carboxílico puede ser favorecida usando un exceso molar del 100% del aminoalcohol y realizando la reacción a 160°C +/- 10 ó 20°. Se puede eliminar el exceso de aminoalcohol por destilación después de la reacción. En una realización, se usa una poliamida con un gran porcentaje de uniones de amida terciaria, tal como al menos un 80% de dichas uniones de amida caracterizadas como uniones de amida terciaria, para preparar un prepolímero telequérico, caracterizado como el producto de reacción de una poliamida acabada en hidroxilo con un poliisocianato y eventualmente otras moléculas, donde dicha poliamida telequérica está compuesta por una o más unidades repetitivas de una lactona de 2 ó 4 a 10 átomos de carbono y/o un ácido hidroxilcarboxílico de 3 a 30 átomos de carbono. En una realización, dicha lactona y/o ácido hidroxilcarboxílico son añadidos tras la polimerización de una poliamida acabada en amina y reaccionan con dicha poliamida acabada en amina para convertirla en una poliamida acabada en hidroxilo por ser la(s) unidad(es) repetitiva(s) terminal(es) en uno o ambos extremos de dicha poliamida telequérica.
50
55

Como se ha indicado anteriormente, muchos monómeros formadores de amida crean como media una unión de amida por unidad repetitiva. Éstos incluyen diácidos y diaminas cuando reaccionan entre sí, ácidos aminocarboxílicos y lactamas. Cuando discutimos estos monómeros o unidades repetitivas de estos monómeros, generalmente queremos decir estos monómeros, sus unidades repetitivas y sus equivalentes reactivos (lo que significa monómeros que generan la misma unidad repetitiva que el monómero nombrado). Estos equivalentes reactivos podrían incluir anhídridos de diácidos y ésteres de ácidos. Estos monómeros, cuando reaccionan con otros
60

monómeros del mismo grupo, también crean uniones de amida en ambos extremos de las unidades repetitivas creadas. Por lo tanto, usaremos tanto los porcentajes molares de uniones de amida como los porcentajes en peso de monómeros formadores de amida. Se usará monómeros formadores de amida para hacer referencia a monómeros que forman como media una unión de amida por unidad repetitiva en reacciones normales de unión de condensación formadoras de amida.

En una realización, deseablemente al menos un 10% molar, más deseablemente al menos un 25, 30, 45, 50 ó 55, más deseablemente al menos un 60, 70, 75, 76, 80, 90 ó 95% molar, del número de uniones que contienen heteroátomos y que conectan uniones de tipo hidrocarbonado en el oligómero de poliamida o la poliamida telequímica se caracterizan por ser uniones de amida. Las uniones con heteroátomos son uniones tales como uniones de amida, éster, uretano, urea o éter, donde un heteroátomo conecta dos porciones de un oligómero o polímero que se caracterizan generalmente como hidrocarburos (o que tienen enlaces carbono a carbono, tales como uniones hidrocarbonadas). A medida que aumenta la cantidad de uniones de amida en la poliamida, aumenta la cantidad de unidades repetitivas de monómeros formadores de amida en la poliamida.

En una realización, deseablemente al menos un 25% en peso, más deseablemente al menos un 30, 40 ó 50, más deseablemente al menos un 60, 70, 80, 90 ó 95% en peso, del oligómero de poliamida o de la poliamida telequímica son unidades repetitivas de monómeros formadores de amida, también identificadas como unidades repetitivas de monómeros que forman uniones de amida en ambos extremos de la unidad repetitiva. Dichos monómeros incluyen lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y diaminas. En una realización, deseablemente al menos un 25% en peso, más deseablemente al menos un 30, 40 ó 50, más deseablemente al menos un 60, 70, 80, 90 ó 95% en peso, del oligómero de poliamida o de la poliamida telequímica son monómeros formadores de amida terciaria, también identificados como unidades repetitivas de monómeros que forman uniones de amida terciaria en los extremos de amina de la unidad repetitiva. Dichos monómeros incluyen lactamas con grupos amida terciaria, ácidos aminocarboxílicos con grupos amina secundaria, ácido dicarboxílico y diaminas, donde ambos grupos terminales amina son aminas secundarias.

En una realización, deseablemente al menos un 50, 75, 76, 80, 90 ó 95 por ciento molar del número de las uniones que contienen heteroátomos y que conectan uniones de tipo hidrocarbonado en el oligómero de poliamida o la poliamida telequímica se caracterizan por ser uniones de amida terciaria. En una realización, deseablemente al menos un 25, 50, 75, 76, 80, 90 ó 95 por ciento molar de las uniones en el oligómero de poliamida o la poliamina telequímica son uniones de amida terciaria. Como se explicó anteriormente, las uniones de amida terciaria resultan de la polimerización con apertura de anillo de lactamas con amidas terciarias o de reacciones de aminas secundarias con grupos ácido carboxílico.

Cálculo del % de uniones de amida terciaria:

El % de uniones de amida terciaria del número total de uniones de amida fue calculado con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Uniones de amida terciaria} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{\text{terc}N,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{\text{total}N,i} \times n_i)} \times 100$$

donde n es el número de monómeros,
el índice i se refiere a un cierto monómero,

$w_{\text{terc}N}$ es el número medio de átomos de nitrógeno en un monómero que forman o son parte de uniones de amida terciaria en las polimerizaciones (nota: las aminas que forman grupos terminales no forman grupos amida durante las polimerizaciones y sus cantidades quedan excluidas de $w_{\text{total}N}$ es el número medio de átomos de nitrógeno en un monómero que forman o son parte de uniones de amida terciaria en las polimerizaciones (nota: las aminas que forman grupos terminales no forman grupos amida durante las polimerizaciones y sus cantidades quedan excluidas de $w_{\text{total}N}$), y n_i es el número de moles del monómero con el índice i.

Cálculo del % de uniones de amida:

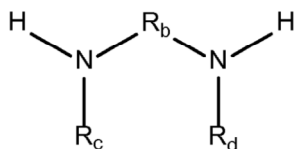
Se calculó el % de uniones de amida del número total de todas las uniones que contienen heteroátomos (que conectan uniones hidrocarbonadas) mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Uniones de amida} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{\text{total}N,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{\text{total}S,i} \times n_i)} \times 100$$

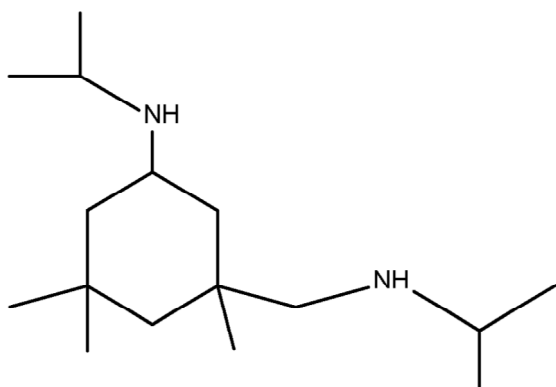
donde w_{total} es la suma del número medio de uniones que contienen heteroátomos (que conectan uniones hidrocarbonadas) en un monómero y el número de uniones que contienen heteroátomos (que conectan uniones hidrocarbonadas) que se forman a partir de polimerizaciones de ese monómero. Las "uniones hidrocarbonadas" son justamente la porción hidrocarbonada de cada unidad repetitiva formada a partir de enlaces carbono a carbono continuos (es decir, sin heteroátomos tales como nitrógeno u oxígeno) en una unidad repetitiva. Esta porción hidrocarbonada sería la porción de etileno o propileno del óxido de etileno o el óxido de propileno, el grupo undecilo de la dodecillactama, el grupo etileno de la etilendiamina y el grupo $(CH_2)_4$ (o butileno) del ácido adípico.

Como monómeros formadores de amida o de amida terciaria preferidos, se incluyen ácidos dicarboxílicos, diaminas, ácidos aminocarboxílicos y lactamas. Son ácidos dicarboxílicos preferidos cuando la porción de alquileo del ácido dicarboxílico es un alquileo cíclico, lineal o ramificado (que eventualmente incluye grupos aromáticos) de 2 a 36 átomos de carbono, que eventualmente incluye hasta 1 heteroátomo por 3 ó 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 36 átomos de carbono (el diácido incluiría 2 átomos más de carbono que la porción de alquileo). Éstos incluyen ácidos grasos diméricos, ácidos diméricos hidrogenados y ácido sebácico. En general, se prefieren diácidos con grupos alquileo de mayor tamaño, ya que esto generalmente proporciona unidades repetitivas de poliamida con menor valor de Tg.

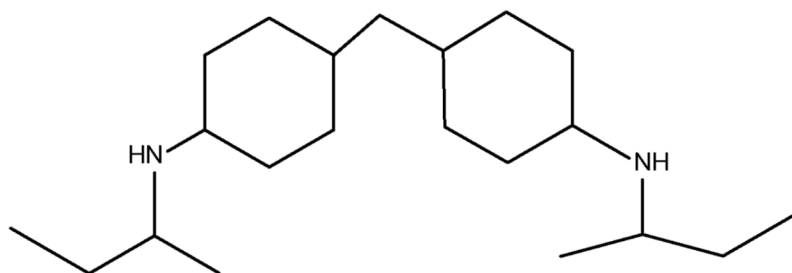
Como diaminas preferidas, se incluyen las que tienen hasta 60 átomos de carbono, que eventualmente incluyen 1 heteroátomo (además de los dos átomos de nitrógeno) por cada 3 ó 10 átomos de carbono de la diamina y que eventualmente incluyen una variedad de grupos cíclicos, aromáticos o heterocíclicos, siempre que uno o ambos de los grupos amina sean aminas secundarias; una fórmula preferida es



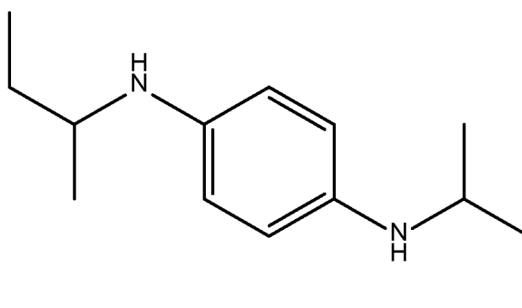
donde R_b es un enlace directo o un grupo alquileo lineal o ramificado (que eventualmente es o incluye una porción(es) cíclica(s), heterocíclica(s) o aromática(s)) (que eventualmente contiene hasta 1 ó 3 heteroátomos por 10 átomos de carbono de la diamina) de 2 a 36 átomos de carbono y más preferiblemente de 2 ó 4 a 12 átomos de carbono, y R_c y R_d son individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 ó 2 a 4 átomos de carbono, o R_c y R_d se conectan entre sí para formar un solo grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono, o eventualmente con uno de R_c y R_d se conecta a R_b en un átomo de carbono, siendo más deseablemente R_c y R_d de 1 ó 2 a 4 átomos de carbono. Dichas diaminas incluyen Ethacure™ 90 de Albermarle (supuestamente una N,N'-bis(1,2,2-trimetilpropil)-1,6-hexanodiamina), Clearlink™ 1000 o Jefflink™ 754, ambas de Huntsman, N-metilaminoetanol, poli(óxido de alquileo) acabado en dihidroxi, acabado en hidroxilo y amina o acabado en diamina donde el alquileo tiene de 2 a 4 átomos de carbono y que tiene pesos moleculares de 100 a 2.000, N,N'-diisopropil-1,6-hexanodiamina, N,N'-di(sec-butil)fenilendiamina, piperazina, homopiperazina y metilpiperazina. Jefflink™ 754 tiene la estructura



Clearlink™ 1000 tiene la estructura



Otra diamina con un grupo aromático es: N,N'-di(sec-butil)fenilendiamina; véase la estructura a continuación:



5

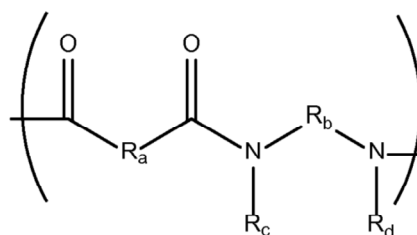
Las diaminas preferidas son diaminas en donde ambos grupos amina son aminas secundarias.

10 Como lactamas preferidas, se incluyen segmentos de alquileo de cadena lineal o ramificados de 4 a 12 átomos de carbono, de tal forma que la estructura del anillo, sin sustituyentes sobre el nitrógeno de la lactama, tiene de 5 a 13 átomos de carbono en total (cuando se incluye el carbonilo) y el sustituyente sobre el nitrógeno de la lactama (si la lactama es una amida terciaria) es un alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y más deseablemente un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. La dodecillactama, la dodecillactama alquil-sustituida, la caprolactama, la caprolactama alquil-sustituida y otras lactamas con grupos alquileo de mayor tamaño son lactamas preferidas, ya que proporcionan unidades repetitivas con menores valores de Tg. Los ácidos aminocarboxílicos tienen el mismo número de átomos de carbono que las lactamas. Deseablemente, el número de átomos de carbono en el grupo alquileo lineal o ramificado entre la amina y el grupo ácido carboxílico del ácido aminocarboxílico es de 4 a 12, y el sustituyente sobre el nitrógeno del grupo amina (si es un grupo amina secundaria) es un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente con 1 ó 2 a 4 átomos de carbono. Se prefieren los ácidos aminocarboxílicos con grupos amina secundaria.

15

20

En una realización, deseablemente al menos un 50% en peso, más deseablemente al menos un 60, 70, 80 ó 90% en peso, de dicho oligómero de poliamida o poliamida telequímica tiene unidades repetitivas de diácidos y diaminas, siendo la estructura de la unidad repetitiva



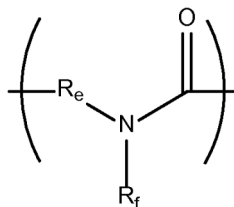
30

35

donde R_a es la porción de alquileo del ácido dicarboxílico y es un alquileo cíclico, lineal o ramificado (que eventualmente incluye grupos aromáticos) de 2 a 36 átomos de carbono, que eventualmente incluye hasta 1 heteroátomo por 3 ó 10 átomos de carbono del diácido, más preferiblemente de 4 a 36 átomos de carbono (el diácido incluiría 2 átomos más de carbono que la porción de alquileo), y donde R_b es un enlace directo o un grupo alquileo lineal o ramificado (que eventualmente incluye una porción(es) cíclica(s), heterocíclica(s) o aromática(s)) (que eventualmente contiene hasta 1 ó 3 heteroátomos por 10 átomos de carbono) de 2 a 36 ó 60 átomos de carbono, y más preferiblemente de 2 ó 4 a 12 átomos de carbono, y R_c y R_d son individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 ó 2 a 4 átomos de carbono, o R_c y R_d se conectan entre sí para formar un solo grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono, o eventualmente uno de R_c y R_d se conecta a R_b en un átomo de carbono, siendo más deseablemente R_c y R_d un

grupo alquilo de 1 ó 2 a 4 átomos de carbono.

En una realización, deseablemente al menos un 50% en peso, más deseablemente al menos un 60, 70, 80 ó 90% en peso, de dicho oligómero de poliamida o poliamida telequímica tiene unidades repetitivas de lactamas o ácidos aminocarboxílicos de la estructura



Las unidades repetitivas pueden estar en una variedad de orientaciones dependiendo del tipo de iniciador en el oligómero, derivado de lactamas o ácido aminocarboxílico, donde cada R_e es independientemente alquileo lineal o ramificado de 4 a 12 átomos de carbono y cada R_f es independientemente un alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 (más deseablemente de 1 a 4) átomos de carbono.

Los oligómeros de poliamida y poliamida telequímica antes descritos son útiles para preparar prepolímeros por reacción del oligómero de poliamida o la poliamida telequímica con poliisocianatos. Los poliisocianatos serán utilizados en esta memoria descriptiva para hacer referencia a especies que contienen isocianato que tienen dos o más grupos isocianato por molécula. Deseablemente, los oligómeros de poliamida y la poliamida telequímica tienen grupos terminales reactivos con isocianatos para formar uniones de urea y/o uniones de uretano. Los grupos químicamente reactivos con isocianatos para formar uniones químicas son conocidos como grupos Zerewitnoff e incluyen aminas primarias y secundarias y alcoholes primarios y secundarios. El nitrógeno de la amina primaria o secundaria se une a un carbonilo del isocianato y un hidrógeno de la amina primaria o secundaria se desplaza de la amina y se une al grupo NH del isocianato. El oxígeno de un alcohol primario o secundario se une al carbonilo del isocianato y un hidrógeno del grupo hidroxilo del alcohol se desplaza y se une al grupo NH del isocianato.

Durante la reacción de los oligómeros de poliamida o de las poliamidas telequímicas con los poliisocianatos, se pueden tener otras especies presentes con grupos Zerewitnoff para correaccionar en la red polimérica resultante. Éstas pueden ser especies de bajo peso molecular (digamos dioles o diaminas de menos de 500 g/mol) o especies de mayor peso molecular (digamos oligómeros de 500 a 5.000 g/mol que se añaden para formar las fases de alta o baja T_g en el polímero resultante). En general, si se quiere preparar una dispersión de polímero en agua, sólo se hacen reaccionar los componentes con un desequilibrio estequiométrico entre los grupos reactivos para crear especies de peso molecular moderado, llamadas prepolímeros, siendo el grupo funcional presente en exceso el extremo dominante de la mayoría de las unidades de prepolímero. Normalmente se consigue esto manteniendo la estequiometría de los grupos isocianato a los grupos Zerewitnoff lejos de la proporción 1:1 (de tal forma que se producen prepolímeros acabados en grupos isocianato o Zerewitnoff de peso molecular limitado). El peso molecular del prepolímero es mantenido bastante bajo (de 5.000 g/mol a 100.000 g/mol), de tal forma que el prepolímero es un líquido a temperatura ambiente o ligeramente por encima de la temperatura ambiente (generalmente hasta aproximadamente 80°C). Esto facilita la mezcla del prepolímero y la dispersión del prepolímero como pequeñas partículas coloidalmente estables en agua sin que interfiera la viscosidad del prepolímero. Con frecuencia, se usa un exceso de grupos isocianato para que el prepolímero acabe en isocianato.

Se puede aumentar el peso molecular del prepolímero (o a veces se hace referencia a ello como prolongación de cadena del prepolímero para obtener un polímero de uretano) después de realizar la dispersión del prepolímero. Se puede hacer esto añadiendo a la dispersión especies de bajo peso molecular, tales como dioles, trioles, tetroles o diaminas, triaminas o tetraaminas, que pueden reaccionar con prepolímeros acabados en isocianato uniéndolos en especies de mayor peso molecular. Los grupos isocianato sobre el prepolímero pueden también reaccionar con agua en continuo para generar CO_2 gaseoso y grupos amina terminales sobre parte del prepolímero. Los grupos amina sobre parte del prepolímero pueden entonces reaccionar con grupos isocianato de otros prepolímeros y prolongar la cadena de ambas especies. Aunque los siguientes párrafos describen grupos dispersantes que pueden ser incorporados al prepolímero/polímero, es también posible utilizar dispersantes y surfactantes de tipo aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico o sus mezclas para facilitar la dispersión del prepolímero/polímero en un medio continuo.

Se añaden deseablemente especies dispersantes, tales como especies aniónicas, catiónicas, no iónicas o zwitteriónicas, al prepolímero (o polímero) si se desea dispersar el prepolímero (o polímero) en una fase acuosa continua. Estas especies dispersantes ayudan a proporcionar estabilización coloidal a la fase dispersa. Si hay que incorporar grupos dispersantes tensoactivos al polímero, es deseable incluirlos en la reacción del oligómero de poliamida o de la poliamida telequímica (v.g., durante la preparación del prepolímero). Se prefieren particularmente

para este fin grupos dispersantes que tengan grupos activos Zerewitinoff, que reaccionen con grupos isocianato para formar uniones de urea o uretano.

Los poliuretanos preparados a partir de oligómeros de poliamida o poliamidas telequéricas son generalmente hidrofóbicos y no inherentemente dispersables en agua. Por lo tanto, se incluye eventualmente al menos un compuesto potenciador de la dispersibilidad en agua, es decir, un monómero con funcionalidad dispersante, que tenga al menos un grupo hidrofílico, iónico o potencialmente iónico en los reactivos para los polímeros y prepolímeros de poliurea o poliuretano de esta invención para ayudar a la dispersión del polímero/prepolímero en agua. Típicamente, se realiza esto incorporando un compuesto portador de al menos un grupo hidrofílico o un grupo que puede volverse hidrofílico, *v.g.*, por modificaciones químicas, tales como neutralización, en la cadena del polímero/prepolímero. 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 y posteriormente ionizarlos mediante un compuesto formador de sal, tal como una amina terciaria, que se definirá más ampliamente a continuación. Los prepolímeros/polímeros aniónicamente dispersables basados en grupos ácido carboxílico tienen generalmente un número ácido de 1 a 60 mg KOH/gramo, típicamente de 1 a 40, o incluso de 10 a 35 o de 12 a 30 o de 14 a 25 mg KOH/gramo. Otros compuestos potenciadores de la dispersibilidad en agua pueden también reaccionar en el esqueleto del prepolímero a través de uniones de uretano, incluyendo unidades de óxido de etileno o ureido hidrofílicas laterales o terminales.

Son compuestos potenciadores de la dispersibilidad en agua de particular interés los que pueden incorporar grupos carboxilo débiles en el prepolímero. Normalmente, derivan de ácidos hidroxicarboxílicos que tienen la fórmula general $(HO)_xQ(COOH)_y$, donde Q es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son de 1 a 3. Como ejemplos de dichos ácidos hidroxicarboxílicos, se incluyen ácido dimetilolpropanoico, ácido dimetilolbutanoico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido dihidroximálico, ácido dihidroxitartárico y sus mezclas. Los ácidos dihidroxicarboxílicos son más preferidos, siendo los más preferidos el ácido dimetilolpropanoico y el ácido dimetilolbutanoico.

Otro grupo de compuestos potenciadores de la dispersibilidad en agua de particular interés son los monómeros hidrofílicos de cadena lateral. Algunos ejemplos incluyen polímeros y copolímeros de óxido de alquileo en donde los grupos óxido de alquileo tienen de 2 a 10 átomos de carbono, como se muestra, por ejemplo, en la Patente Estadounidense N° 6.897.281.

Los compuestos potenciadores de la dispersibilidad en agua pueden impartir naturaleza catiónica al poliuretano. Los poliuretanos catiónicos contienen centros catiónicos construidos hacia el interior del esqueleto o unidos a él. Dichos centros catiónicos incluyen grupos amonio, fosfonio y sulfonio. Estos grupos pueden polimerizarse en el esqueleto en la forma iónica o, eventualmente, pueden ser generados por posneutralización o poscuaternización de restos de nitrógeno, fósforo o azufre correspondientes. La combinación de todos los grupos anteriores puede ser usada al igual que su combinación con estabilización no iónica. Como ejemplos de aminas, se incluyen N-metildietanolamina y aminoalcoholes que pueden ser adquiridos de Huntsman bajo la denominación comercial Jeffcat®, tales como DPA, ZF-10, Z-110 y ZR-50.

Pueden formar sales virtualmente con cualquier ácido. Como ejemplos de ácido, se incluyen los ácidos clorhídrico, sulfúrico, acético, fosfórico, nítrico, perclórico, cítrico, tartárico, cloroacético, acrílico, metacrílico, itacónico y maleico, el acrilato de 2-carboxietilo y otros. Como agentes cuaternizantes, se incluyen cloruro de metilo, cloruro de etilo, haluros de alquilo, cloruro de bencilo, bromuro de metilo, bromuro de etilo, bromuro de bencilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo y ácido cloroacético. Como ejemplos de dioles cuaternizados, se incluyen cloruro de dimetildietanolamónio y metanosulfonato de N,N-dimetilbis(hidroxi)etilamónio cuaternario. La naturaleza catiónica puede ser impartida por otras reacciones de pospolimerización, tales como, por ejemplo, la reacción de compuestos de epoxi amonio cuaternario con el grupo carboxílico del ácido dimetilolpropanoico.

Otros compuestos potenciadores de la dispersibilidad en agua adecuados incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido sulfoisoftálico, polietilenglicol y sus mezclas.

Aunque se prefiere el uso de compuestos potenciadores de la dispersibilidad en agua, las dispersiones de la presente invención pueden ser preparadas sin ellos utilizando métodos de dispersión de alta cizalladura y estabilizando mediante surfactantes.

(i) Poliisocianato

Los poliisocianatos adecuados tienen una media de aproximadamente dos o más grupos isocianato, preferiblemente una media 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. Son más preferidos los diisocianatos.

Como ejemplos específicos de poliisocianatos alifáticos adecuados, se incluyen alfa,omega-alkilendiisocianatos que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, tales como hexametileno-1,6-diisocianato, 1,12-dodecanodiisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato, 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato y 2-metil-1,5-pentametilendiisocianato. Se pueden usar poliisocianatos que tengan menos de 5 átomos de carbono, pero son menos preferidos por su gran volatilidad y toxicidad. Como poliisocianatos alifáticos preferidos, se incluyen hexametileno-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato y 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato.

Como ejemplos específicos de poliisocianatos cicloalifáticos adecuados, se incluyen dicitlohexilmetanodiisocianato (comercializado como Desmodur™ W de Bayer Corporation), diisocianato de isoforonadiisocianato, 1,4-ciclohexanodiisocianato y 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano. Como poliisocianatos cicloalifáticos preferidos, se incluyen el dicitlohexilmetanodiisocianato y el diisocianato de isoforona.

Como ejemplos específicos de poliisocianatos aralifáticos adecuados, se incluyen m-tetrametilxililendiisocianato, p-tetrametilxililendiisocianato, 1,4-xililendiisocianato y 1,3-xililendiisocianato. Un poliisocianato aralifático preferido es el tetrametilxililendiisocianato.

Como ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados, se incluyen 4,4'-difenilmetilendiisocianato, toluendiisocianato, sus isómeros y naftalendiisocianato. Como poliisocianatos aromáticos preferidos, se incluyen el 4,4'-difenilmetilendiisocianato y el toluendiisocianato.

Como ejemplos de isocianatos heterocíclicos adecuados, se incluyen el isocianato de 5,5'-metileno-bisfurfurilo y el isocianato de 5,5'-isopropilideno-bisfurfurilo.

Se prepararon composiciones de poliuretano basadas en poliamida en forma de dispersión en agua con alto peso molecular, *v.g.*, Mw >80.000 g/mol, alto contenido en sólidos, *v.g.*, 25-40% en peso, y diversos tamaños de partícula, *v.g.*, 40-200 nm. Se prepararon las dispersiones con NMP, N-metilpirrolidona, solvente, *v.g.*, 0-11% en formulación, o con proceso en solvente (método libre de NMP) usando IPA.

Se formó un segmento de poliurea y/o poliuretano con poliamida de buena calidad, transparente e incoloro (o de color amarillo muy pálido) en forma de películas a partir de la dispersión. Las películas tenían una gran resistencia a la tracción, *v.g.*, 241-379 MPa (35.000-55.000 psi) y un alargamiento moderado, *v.g.*, 250-300%.

Preparamos una serie de oligómeros de poliamida a partir de ácidos y aminas difuncionales convencionales. Estos oligómeros contenían terminaciones de amina y en reacción con diisocianatos forman un esqueleto de poliamida-poliurea. Los bloques de construcción de poliamida en nuestros nuevos polímeros en dispersión proporcionan una excelente estabilidad hidrolítica, una resistencia superior al calor y a los UV y mejores propiedades mecánicas generales en comparación con los segmentos de poliéster y poliéter. Además, la terminación de la cadena de amina en estos oligómeros de poliamida forma uniones de urea (*vs.* unión de uretano del poliol) en reacción con isocianatos. Se sabe que estas uniones de poliurea tienen atracciones intermoleculares más fuertes que actúan más como un verdadero polímero entrecruzado, para dar como resultado ventajas de rendimiento con respecto a los uretanos, incluyendo, aunque sin limitación, una mejor resistencia a los solventes y elasticidad.

Mezclas convencionales con otros polímeros

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

Composiciones de polímeros compuestos (poliuretano con monómeros polimerizables por radicales libres) que proporcionan una mejor interpenetración de fases

En esta realización, se puede(n) usar un monómero(s) etilénicamente insaturado(s) como solvente para reducir la viscosidad del prepolímero durante la preparación y dispersión del prepolímero o del poliuretano y posteriormente polimerizar el/los monómero/s insaturado/s para formar un polímero. Se pueden polimerizar los monómeros etilénicamente insaturados y otros monómeros polimerizables por radicales libres por fuentes convencionales de radicales libres para formar un polímero dentro de la partícula de poliuretano y formar un polímero compuesto con la poliuretano poliamida de la dispersión. Polímeros de vinilo es un término genérico para polímeros derivados de porciones substanciales de monómeros insaturados o polímeros derivados de esos monómeros. Acrílico, frecuentemente considerado como un subgrupo de vinilo, hará referencia a ácido acrílico, acrilatos, que son ésteres de ácido acrílico, y alquacrilatos, tales como metacrilatos y etacrilatos, y polímeros formados a partir de los mismos. Se puede añadir material polimerizable por radicales libres adicional, *v.g.*, otros monómeros insaturados, a los monómeros vinílicos o acrílicos que se han de copolimerizar. Estos otros monómeros pueden ser monómeros tales

como anhídrido maleico, ácido maleico y otros monómeros donde el doble enlace carbono-carbono es casi tan reactivo (y copolimerizable con) como en los monómeros etilénicamente insaturados. Los dienos se consideran etilénicamente insaturados y se copolimerizan tanto con la amplia categoría de los monómeros de vinilo como con la estrecha categoría de los monómeros acrílicos.

5 La polimerización en las partículas de poliuretano puede ser realizada formando las dispersiones acuosas de compuesto de poliuretano y polimerizando luego monómeros adicionales por polimerización en emulsión o en suspensión en presencia de estas dispersiones. Otra forma de preparar polímeros compuestos es incluir monómeros etilénicamente insaturados en el prepolímero de poliuretano, v.g., con los reactivos para formar el prepolímero y/o en cualquier momento antes de dispersar el prepolímero de uretano, y hacer que estos monómeros se polimericen antes, durante y/o después de dispersar el prepolímero en medio acuoso. En una realización, el porcentaje en peso de polímero(s) procedente(s) de monómeros de vinilo en base a 100 partes de uretano y vinilo combinados (o acrílico en realizaciones más estrechas) será de al menos el 1, 5 ó 10 por ciento en peso con la cantidad complementaria de prepolímero o polímero de uretano para preparar 100 partes en peso en total. En otra realización, donde se desean pequeñas cantidades de prepolímero o polímero de uretano, el prepolímero o polímero de uretano corresponde a al menos un 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 estrechas) corresponde a la cantidad complementaria.

10 En un enfoque, los monómeros etilénicamente insaturados actúan como diluyente (o plastificante) durante la formación del prepolímero. Cuando se usan los monómeros de vinilo como diluyente para el componente de poliuretano, entonces los monómeros de vinilo corresponderán a de un 5 ó 10 por ciento en peso a un 50 por ciento en peso del peso combinado del poliuretano y el componente de vinilo (monómero o polímero, dependiendo de si se ha producido polimerización o no). Los compuestos de poliuretanos de esta invención y acrílicos pueden ser preparados por cualquiera de estos enfoques. En una realización, las poliamidas telequéricas con grupos terminales alcohol son útiles para formar poliuretanos y dispersiones de poliuretano en agua con temperaturas de procesado más bajas y temperaturas mínimas de formación de película más bajas que dispersiones de polímeros similares donde los grupos amino secundarios están en la posición de los grupos hidroxilo terminales. Éstos pueden dar lugar a mejores películas o a la capacidad de incorporar más poliamida en una dispersión de polímero o poliamida de mayor punto de fusión en una dispersión de polímero. Es deseable que estos grupos alcohol terminales deriven de la reacción de aminoalcoholes que tienen grupos amino secundarios con poliamidas acabadas en ácido carboxílico, como se describe en el párrafo 0040. Esto es debido a que los grupos amino secundarios forman uniones de urea con di- o poliisocianatos y grupos hidroxilo para las uniones de uretano con di- o poliisocianatos. Las uniones de urea dan lugar a polímeros que requieren mayores temperaturas de procesado y que tienen mayores temperaturas mínimas de formación de película que las uniones de uretano en polímeros similares.

35 Definición ampliada de polímero compuesto y/o híbrido en dispersión en agua

Dado que los polímeros compuestos y/o híbridos dispersos en medios acuosos (agua) con cantidades significativas de segmentos de poliamida en ellos no han sido ampliamente desvelados en la literatura y que dichos polímeros compuestos y/o híbridos pueden tener una menor temperatura de formación de película deseable, mejor adhesión a algunos sustratos polares, mejor alargamiento a la rotura, mejor resistencia a la tracción y mejor retención de propiedades tras el envejecimiento que las composiciones de uretano y/o poliamida actuales en el mercado. Las composiciones compuestas y/o híbridas pueden permitir ajustar el porcentaje en peso de unidades repetitivas de poliamida en relación a otras unidades repetitivas (v.g. eventualmente segmentos de poliéster, policarbonato y polisiloxano) en el polímero de condensación para optimizar el módulo a una temperatura particular o para subir o bajar la temperatura mínima de formación de película añadiendo segmentos poliméricos más blandos o más duros en relación a la poliamida. Polímero de condensación es un término genérico para polímeros preparados copulando grupos reactivos, tales como amina, ácido carboxílico, isocianatos e hidroxilo, para formar enlaces químicos (en contraposición a las polimerizaciones de cadena por radicales libres). Las composiciones compuestas y/o híbridas también permiten el ajuste del porcentaje en peso de la poliamida aumentando el porcentaje en peso de polímero de vinilo sin aumentar la cantidad de poliamida. Por lo tanto, esta tecnología proporciona varias formas para controlar independientemente la cantidad de poliamida en las partículas de compuesto, la cual puede tener efectos sobre la polaridad o las uniones de hidrógeno de las partículas de compuesto, la tensión superficial de las partículas de compuesto y/o el módulo y la resistencia a la tracción del polímero compuesto a una temperatura clave particular.

55 Con el término compuestas y/o híbridas, pretendemos incluir una variedad de mezclas de otros polímeros con un tipo de polímero rico en poliamida. Un punto central de esta divulgación son las formas de añadir segmentos de poliamida a una dispersión de polímero en agua, de tal forma que se pueden conseguir deseablemente características de poliamida sin algunas características perjudiciales, tales como altas temperaturas de procesado del polímero. Los polímeros que contienen segmentos de poliamida pueden tener otros comonómeros o segmentos de comonómeros unidos directa o indirectamente a los segmentos de poliamida. Estos comonómeros pueden incluir cosas como poliésteres, poliésteres, policarbonatos y polisiloxanos. Los polímeros compuestos y/o híbridos de las dispersiones compuestas y/o híbridas tienen aproximadamente los mismos rangos de tamaño de partícula que los

desvelados para las dispersiones de poliamida en agua.

Las dispersiones de polímeros compuestos y/o híbridos pueden tener en el polímero que comprende segmentos de poliamida grupos estabilizadores coloidales aniónicos, no iónicos o zwitteriónicos, como se ha desvelado anteriormente para las dispersiones de poliamida en agua.

En una realización, desvelamos una dispersión de polímero compuesto y/o híbrido en forma de partículas de polímero híbrido dispersas en medio acuoso, teniendo dicha dispersión de polímero compuesto y/o híbrido al menos un 5% en peso (en algunas realizaciones más deseablemente al menos un 10, 15, 20, 30 ó 40% en peso) de segmentos de poliamida derivados de la polimerización por condensación formadora de amida de monómeros seleccionados entre diaminas, ácidos aminocarboxílicos, lactamas y ácidos dicarboxílicos, estando dicho % en peso basado en el peso de dicha dispersión de polímero híbrido en medio acuoso, caracterizándose dichos segmentos de poliamida como el peso total de unidades repetitivas de dichos monómeros que tienen unión(es) terminal(es) de amida en uno o en ambos extremos de unidades repetitivas de dichos monómeros. En una realización más preferida, dichas uniones de amida se caracterizan por ser en al menos un 50, 70, 90 ó 95% molar uniones de amida del tipo formado por la reacción de una amina secundaria con un ácido carboxílico (es decir, una unión de amida terciaria). Hacemos notar que los monómeros de lactama formadores de uniones de amida terciaria parten como uniones de amida terciaria, abren el anillo y luego forman polímeros con uniones de amida terciaria. Pretendemos que el lenguaje anterior en cuanto a la unión de amida del tipo formado a partir de aminas secundarias reaccionadas con ácido carboxílico incluya las derivadas de lactamas con uniones de amida terciaria.

Las partículas compuestas también incluyen al menos un 5% en peso (en algunas realizaciones más deseablemente al menos un 10, 15, 20, 30 ó 40% en peso) de un polímero de vinilo que tiene intercalados dichos segmentos de poliamida en las mismas partículas de polímero que dichos segmentos de poliamida, donde dicho polímero de vinilo deriva de la polimerización de radicales libres de uno o más monómeros de vinilo en presencia de dichos segmentos de poliamida (definiéndose los monómeros de vinilo en este contexto como poseedores de al menos insaturación alfa-beta y deseablemente con 3 a 30 átomos de carbono, incluyendo (alq)acrilatos, ésteres de vinilo, amidas insaturadas, acrilonitrilo, dienos, estireno y monómero de AMP) y agua. El agua puede estar presente en cantidades del 10, 20 ó 30 por ciento en peso de la dispersión de polímero al 70, 80 ó 90% en peso de la dispersión de polímero. Típicamente, un menor contenido en agua produce un ahorro en los costes de envío para la misma cantidad de polímero, pero la viscosidad de las dispersiones tiende a elevarse cuando se minimiza el contenido en agua.

En una realización, es deseable que el polímero que contiene los segmentos de poliamida esté parcialmente entrecruzado para aumentar las propiedades físicas del polímero, tales como la resistencia a la tracción y el módulo. En una realización, la cantidad de grupos funcionales entrecruzables cetona en el polímero compuesto o híbrido será de al menos 0,05 miliequivalentes por gramo de dicha dispersión de polímero, o 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 dicha dispersión de polímero. En esa realización, los grupos cetona pueden estar sobre el polímero que contiene poliamida o el polímero de vinilo. En otra realización, dicha dispersión de polímero compuesto o híbrido tiene al menos un 10, 20, 30, 40 ó 50% en peso de dichos segmentos de poliamida químicamente unidos en polímeros que tienen como media uno o más grupos cetona por dicho polímero. En otra realización, dicha dispersión de polímero incluye además grupos hidrazina y/o hidrazida (a veces en forma de especies de bajo peso molecular y a veces en forma de polímeros con grupos hidrazida) en una cantidad del 10% molar al 200% molar de grupos hidrazina y/o hidrazida en base a las moles de dichos grupos cetona. Esto proporciona una reacción química de la cetona con la hidrazina, formándose un enlace químico que puede funcionar como entrecruzamiento químico. Típicamente, cuando se añade hidrazina para entrecruzar, no se usa un exceso de hidrazina debido a las potenciales reacciones no deseadas de la hidrazina en humanos. En una realización, la cantidad de grupos hidrazina o hidrazida es deseablemente del 20 al 100% molar de la cantidad de grupos funcionales cetona.

En una realización, dichos grupos hidrazina y/o hidrazida forman parte de un compuesto reactivo de hidrazina o hidrazida de menos de 400, 300 ó 220 g/mol de peso molecular (tal como la dihidrazida del ácido adípico). En otra realización, dichos grupos hidrazida están presentes y dichos grupos hidrazida forman parte de un compuesto químico oligomérico o polimérico reactivo de hidrazida de 300 ó 400 g/mol a 500.000 g/mol de peso molecular.

En otra realización, dicho polímero de vinilo tiene como media uno o más (más deseablemente hasta aproximadamente 1 miliequivalente, preferiblemente de 0,05 a 0,5 miliequivalentes y más preferiblemente de 0,1 a 0,3 miliequivalentes por gramo de polímero de vinilo en base al peso seco del polímero de vinilo) grupos cetona por polímero de vinilo, y dicha dispersión incluye además grupos hidrazina y/o hidrazida en una cantidad del 10% molar al 200% molar en base a las moles de dichos grupos cetona.

El entrecruzamiento de cetona-hidrazina antes descrito es bien conocido en la técnica de las dispersiones de uretano y polímeros acrílicos como entrecruzantes efectivos para dispersiones poliméricas a alrededor de la

temperatura ambiente con la evaporación de la base volátil y el cambio del pH de la solución de ligeramente básico a neutro o a pH ácido. El autor Anthony D. Pajerski tiene varias patentes sobre uretanos y compuestos relacionados en agua entrecruzados o aumentados en cuanto a su peso molecular por entrecruzamiento cetona-hidrazina. Esta tecnología es también a veces conocida como uniones de azometino.

5 El polímero de la dispersión compuesta o híbrida también puede llevar entrecruzantes oxidables al aire y autoentrecruzables (insaturación). Los grupos autoentrecruzables pueden ser insertados en el esqueleto polimérico a través de éster de ácido graso insaturado poliol(es) que contiene(n) hidrógeno activo (reactivo(s) con isocianatos) (v.g., polioles modificados con aceites). La insaturación resultante en el polímero imparte entrecruzabilidad latente
10 curable al aire, de tal forma que, cuando se seca una composición de revestimiento que contiene dicho componente al aire (frecuentemente junto con una sal desecante), el revestimiento sufre una reacción de autoentrecruzamiento. Por reactivo con isocianato, se quiere decir que el ácido graso insaturado poliol contiene al menos dos grupos hidroxilo (que contienen átomos de hidrógeno activo) que están disponibles para la reacción con los grupos isocianato del poliisocianato. Los polioles modificados con aceite empleados en la invención son convencionales en la técnica. Se producen generalmente por reacción de un alcohol polifuncional (poliol) con un aceite secante (glicérido) o un ácido graso libre. El/los componente/s ácido graso de los aceites secantes y los ácidos grasos libres se caracterizan por contener al menos un doble enlace carbono-carbono olefínico y pueden tener dos, tres o más
15 dobles enlaces olefínicos. La cantidad de éster de ácido graso insaturado poliol (o aceite secante) que se ha de utilizar dependerá de muchos factores, tales como el grado de flexibilidad deseado en la composición final y la naturaleza y la cantidad de los otros reactivos usados en la formación del prepolímero, así como el grado y el índice de curación con aire que se desea para el polímero.

También se pueden obtener éster de ácido graso insaturado polioles por reacción de un ácido graso insaturado con un compuesto que contiene grupos epoxi. En un aspecto de la invención, los alcoholes polifuncionales que pueden
25 ser usados para preparar los polioles modificados con aceites contienen generalmente de 2 a 12 átomos de carbono. En otro aspecto de la invención, los ácidos polifuncionales y los anhídridos de ácidos pueden reaccionar con alcoholes polifuncionales para obtener poliéster polioles para uso como un alcohol polifuncional. Dichos ácidos y anhídridos útiles en este aspecto de la invención contienen generalmente de 4 a 36 átomos de carbono. Los ácidos grasos insaturados que pueden ser utilizados en la preparación de los polioles modificados con aceite de la invención incluyen los ácidos grasos etilénicamente insaturados y poliinsaturados y sus ésteres. Los ácidos grasos pueden contener de 1 a 3 dobles enlaces olefínicos o más e incluir insaturación conjugada y no conjugada. Se pretende que los ácidos grasos abarquen e incluyan todos los isómeros posicionales naturales y sintéticos con respecto a la localización de los dobles enlaces carbono-carbono insaturados. En otro aspecto de la invención, los ácidos grasos contienen de dos a tres dobles enlaces insaturados. Los ácidos grasos insaturados que pueden ser
30 empleados en la preparación del poliol modificado con aceite incluyen, aunque sin limitación, los formados por la hidrólisis de cualquiera de los así llamados aceites secantes o semisecantes, tales como el aceite de linaza, el aceite de semillas de amapola y el aceite de tung. También se pueden emplear ácidos grasos insaturados sintéticamente modificados en la preparación de los éster de ácido graso insaturado polioles de la invención. Las propiedades de los ácidos grasos insaturados y sus derivados pueden ser alteradas por reorganización, es decir, isomerización, de la estructura del doble enlace, ya sea con respecto a la posición estérica o a la posición en la cadena de carbonos de la molécula del ácido graso.

La dispersión de polímero compuesto y/o híbrido puede además incluir de un 0,5 a un 10% en peso de alcoholes secundarios C₁ o C₃ a C₁₂ en base al peso de dicha dispersión para funcionar como simples componentes donantes
45 de enlaces de hidrógeno a los segmentos de poliamida y ablandar o plastificar la composición (para aumentar la formación de película a temperaturas inferiores o reducir la viscosidad durante el proceso de dispersión). La dispersión de polímero compuesto y/o híbrido puede también incluir éteres de óxido de alquileo y glicol con un peso molecular inferior a 300 ó 400 g/mol en cantidades del 0,5 al 10% en peso de la dispersión de polímero. La dispersión de polímero compuesto y/o híbrido puede también incluir surfactantes aniónicos, no iónicos o zwitteriónicos para ayudar a estabilizar coloidalmente la dispersión.

La dispersión de polímero compuesto y/o híbrido puede además incluir de un 1 a un 10% en peso de un polisiloxano químicamente unido directa o indirectamente a uno o más de dichos segmentos de poliamida. Los polisiloxano polioles se caracterizan por la presencia de las unidades repetitivas de -Si(R₁)(R₂)-O-, que pueden contener grupos alquilo C₁-C₃ o arilo, tales como polidimetilsiloxanos, poli(dimetilsiloxano-co-difenilsiloxano)s, polidifenilsiloxanos, poli(metilfenil)siloxanos y sus combinaciones. Como ejemplos se incluyen poli(dimetilsiloxano) etoxilado (PDMS) Y-17256 de Momentive Performance Materials y PDMS de cadena lateral diol MCR-C61 de Gelest.

Una dispersión de polímero compuesto y/o híbrido según divulgaciones anteriores puede incluir además uniones de uretano unidas directa o indirectamente a uno o más de dichos segmentos de poliamida. Esto utiliza el segmento de poliamida (donde una mayoría de uniones de amida son uniones de amida terciaria como se ha discutido previamente) y los segmentos de poliamida se unen a veces o con frecuencia a uniones de uretano derivadas de la reacción de poliisocianatos con hidroxilo. Por lo tanto, los segmentos de poliamida serían prolongados en cadena

por uniones de uretano. En otra realización, donde se prefieren las uniones de uretano y se preparan por reacción de segmentos acabados en hidroxilo con grupos isocianato, hay como media al menos 4 uniones de uretano por cada 20 uniones de amida en dichos segmentos de poliamida.

5 Procedimientos

Se preparan dispersiones acuosas de partículas de poliuretano según esta invención formando el prepolímero de poliuretano en substancial ausencia de agua (ya que el agua reacciona con los grupos isocianato) y dispersando luego este prepolímero en medio acuoso. Se puede hacer esto por cualquiera de los métodos conocidos en la técnica. Típicamente, se realizará la formación del prepolímero por polimerización en masa o en solución de los ingredientes del prepolímero.

Una vez formada la mezcla prepolimérica de poliuretano, eventualmente con restos dispersantes incorporados en dicho prepolímero/polímero, se dispersa en un medio acuoso para formar una dispersión o solución. Se puede realizar la dispersión del prepolímero en medio acuoso por cualquier técnica convencional del mismo modo en que los prepolímeros de poliuretano preparados por polimerización en masa o solución son dispersados en agua. Normalmente, se hará esto combinando la mezcla prepolimérica con agua con mezcla. Cuando se emplea polimerización con solvente, el solvente y otros componentes volátiles pueden ser eventualmente destilados de la dispersión final, si se desea. Cuando el prepolímero incluye suficiente compuesto potenciador de la dispersibilidad en agua, *v.g.*, monómeros aniónicos, catiónicos y/o no iónicos, para formar una dispersión estable sin adición de emulsores (surfactantes), se puede preparar la dispersión sin dichos compuestos, es decir, substancialmente libre de surfactantes, si se desea. La ventaja de este enfoque es que los revestimientos u otros productos hechos con el poliuretano sin surfactantes de bajo peso molecular exhiben menos sensibilidad al agua, frecuentemente mejor formación de película y menos espumación.

También se pueden usar otras formas conocidas de preparación de dispersiones acuosas de poliuretano para preparar las dispersiones de esta invención. Se puede encontrar su revisión en varias publicaciones, incluyendo D. Dieterich in *Progress in Organic Coatings*, vol. 9, pp. 281-340 (1981). Como ejemplos de los procedimientos, se incluyen:

Mezcla de cizalladura - Dispersión del prepolímero por fuerzas de cizalladura con emulsores (emulsores externos, tales como surfactantes, o emulsores internos que tienen grupos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o zwitteriónicos como parte del esqueleto polimérico o pendientes de él, y/o como grupos terminales sobre el esqueleto polimérico).

Procedimiento de acetona - Se forma un prepolímero con o sin la presencia de acetona, MEK y/u otros solventes polares que no son reactivos con isocianatos y que se destilan fácilmente. El prepolímero es además diluido en dichos solventes según sea necesario, y se prolonga su cadena con un compuesto que contiene hidrógeno activo. Se añade agua al polímero cuya cadena se ha prolongado y se destilan los solventes. Una variación de este procedimiento sería prolongar la cadena del prepolímero después de su dispersión en agua.

Procedimiento de dispersión en fusión - Se forma un prepolímero acabado en isocianato y luego éste reacciona con un exceso de amoníaco o de urea para formar un oligómero de bajo peso molecular que tiene grupos terminales urea o biuret. Este oligómero es dispersado en agua y se prolonga su cadena por metilolación de los grupos biuret con formaldehído.

Procedimientos con ketazina y ketimina - Las hidrazinas o diaminas reaccionan con cetonas para formar ketazinas o ketiminas. Éstas son añadidas a un prepolímero y permanecen inertes al isocianato. Al dispersarse el prepolímero en agua, se libera la hidrazina o la diamina, y se produce la prolongación de cadena a medida que tiene lugar la dispersión.

Polimerización en proceso continuo - Se forma un prepolímero acabado en isocianato. Este prepolímero es bombeado a través de un cabezal(es) de mezcla de alta cizalladura y dispersado en agua, y luego se prolonga su cadena en dicho(s) cabezal(es) de mezcla, o se dispersa y se prolonga su cadena simultáneamente en dicho(s) cabezal(es) de mezcla. Se realiza esto por múltiples corrientes consistentes en prepolímero (o prepolímero neutralizado), agente neutralizante eventual, agua y prolongador de cadena y/o surfactante eventual.

Procedimiento de alimentación invertida - Se cargan agua y agente(s) neutralizante(s) eventual(es) y/o amina(s) prolongadora(s) en el prepolímero con agitación. El prepolímero puede ser neutralizado antes de añadir el agua y/o el prolongador de cadena de diamina.

60 Aditivos y aplicaciones

Es deseable incluir ayudas coalescentes en las dispersiones de prepolímeros y polímeros de esta divulgación para

ayudar a promover la coalescencia a la temperatura deseada de las partículas de polímero entre sí y con cualquier aditivo sólido de las composiciones. Las ayudas coalescentes pueden ser también conocidas como solventes o plastificantes, dependiendo de su función. Una ayuda coalescente son los monómeros de vinilo discutidos anteriormente con las mezclas de polímeros compuestos. Como monómeros de vinilo preferidos, se incluyen el metacrilato de metilo, el acrilato de butilo, el acrilato de etilhexilo, el acrilato de etilo y el estireno. Como solventes coalescentes, se incluyen dietilenglicol dimetil éter, dipropilenglicol dimetil éter, carbonato de dimetilo, alcohol isopropílico, dibutilenglicol dimetil éter y Texanol (éster isobutírico de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol).

Se pueden emplear eventualmente agentes de neutralización en las dispersiones de la invención y las composiciones de revestimiento preparadas a partir de dichas dispersiones. El pH de las composiciones puede variar de 7 a 10. Como agentes de neutralización adecuados, se incluyen, aunque sin limitación, hidróxidos alcalinos, tales como litio, sodio y potasio, y bases orgánicas, tales como amoníaco y aminas terciarias, tales como trietanolamina, aminometilpropanol, dimetiletanolamina, trimetilamina, trietilamina morfolina y sus mezclas.

15 Entrecruzantes

Compuestos que tengan al menos un grupo funcional entrecruzable pueden ser también incorporados al poliuretano de la presente invención, si se desea. Como ejemplos de dichos compuestos, se incluyen los que tienen grupos carboxílico, carbonilo, amina, hidroxilo, epoxi, acetoacetoxi, olefínico e hidrazida e isocianatos bloqueados, y mezclas de dichos grupos y los mismos grupos en formas protegidas que pueden ser revertidas a los grupos originales de los que derivaron. Otros compuestos adecuados que proporcionan entrecruzabilidad incluyen el ácido tioglicólico, el ácido 2,6-dihidroxibenzoico, la melamina y sus derivados, compuestos metálicos multivalentes y sus mezclas.

La cantidad de compuestos eventuales 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 en base al peso seco.

Se pueden usar otros aditivos bien conocidos para los expertos en la técnica para ayudar a la preparación de las dispersiones de esta invención. Dichos aditivos incluyen surfactantes, estabilizadores, desespumantes, espesantes, agentes nivelantes, agentes antimicrobianos, antioxidantes, absorbentes de UV, piroretardantes, pigmentos y tintes. Estos aditivos pueden ser añadidos en cualquier fase del proceso de fabricación.

Las dispersiones de esta invención tienen típicamente unos sólidos totales de al menos el 20 por ciento en peso en un aspecto, al menos el 30 por ciento en peso en otro aspecto y al menos el 40 por ciento en peso en otro aspecto más, y el 45 por ciento en peso en aún otro aspecto, en base al peso de la composición de revestimiento total.

Como composiciones de revestimiento o adhesivos, pueden ser aplicadas a cualquier sustrato, incluyendo madera, metales, vidrio, tela, cuero, papel, plásticos y espuma, por cualquier método convencional, incluyendo brocha, inmersión, revestimiento de flujo y pulverización.

Las composiciones de la presente invención y sus formulaciones son útiles como películas autoportadas, revestimientos sobre diversos sustratos o adhesivos con mayores tiempos de vida útil que composiciones de poliuretano similares u otras propiedades mejoradas.

45 Ejemplos de elaboración

En estos ejemplos, se usaron los siguientes reactivos:

50 H12MDI - 1,1'-metilenebis(4-isocianato ciclohexano) de Bayer Corporation como Desmodur® W.

IPDI - diisocianato de isoforona de Bayer Corporation.

Tegomer® D-3403 - monoetoxilato de trimetilolpropano metil éter (Mn = 1.220 g/mol) de Evonik.

Jeffamine-D230: polipropilenglicol acabado en di-amina primaria, Mn=230 g/mol.

55 PC-4672 es un policarbonato de un peso molecular de aproximadamente 2.000 g/mol que es un copolímero de carbonato de hexanodiol y butanodiol con extremos de cadena alcohol.

El catalizador (DBTL) es dilaurato de di-n-butilestaño.

Plastificante Santisizer™-148: fosfato de isodecildifenilo de Ferro.

Veova™ 10: éster vinílico del ácido versático de Momentive, donde el ácido versático es HO-C(=O)(R₁)(R₂), donde R₁ y R₂ son grupos alquilo (ramificados) de 7 átomos de carbono.

60 tBHP: es hidroperóxido de butilo terciario.

ErA (+TEA): es ácido eritóbico y algo de trietanolamina.

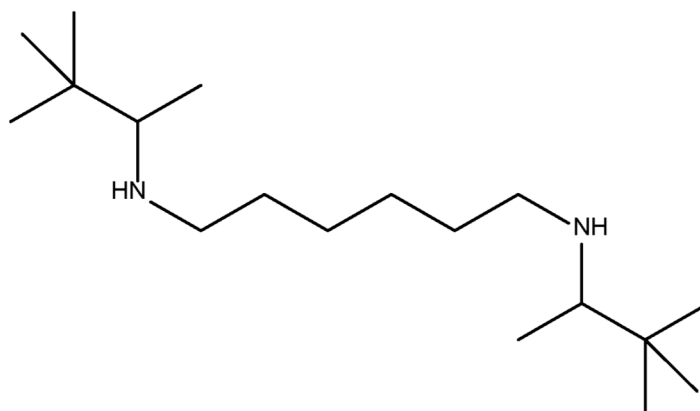
Fe(EDTA)₂ es hierro acomplejado con ácido etilendiaminotetraacético.

Y14209 es un polidimetilsiloxano acabado en bishidroxi, Mn=1.650 g/mol de Momentive.

IBOZ es acrilato de isobornilo.

BHT es hidroxitolueno butilado.

EC-90: Ethacure-90, N,N'-di(3,3-dimetilbutan-2-il)hexanodiamina, véase la estructura a continuación:



5

Poliamida A

10 Se cargaron todos los diácidos, la piperazina (cantidad: suma de "bloques" y "diaminas" en la receta) y el agua en el reactor bajo atmósfera de N₂. Se calentó el reactor hasta 100°C y se evaporó el agua. Se continuó calentando hasta 170°C y se mantuvo esta temperatura durante 3 h. Se redujo la presión del reactor hasta 1-30 mbar y se continuó con la reacción durante 10 h más. El producto era una pasta ligeramente amarillenta a temperatura ambiente con un número ácido <3,0 mg de KOH/g de polímero. Los grupos terminales eran aminas secundarias.

15 Poliamida B

20 Se cargaron todos los diácidos, EC-90 y el ácido bórico en el reactor bajo atmósfera de N₂. Se calentó el reactor hasta 250°C y se mantuvo a esa temperatura durante 5 h. Se enfrió el reactor hasta 130°C y se cargó la piperazina (cantidad: suma de "bloques" y "diaminas" en la receta). Se calentó el reactor hasta 170°C y se formó el polímero durante 2 h a presión atmosférica. Se redujo la presión del reactor hasta 1-30 mbar y se continuó con la reacción durante 10 h más. El producto era una pasta ligeramente amarillenta a temperatura ambiente con un número ácido <3,0 mg de KOH/g de polímero. Los grupos terminales eran aminas secundarias.

25 Poliamida C

30 Se cargaron todos los diácidos, piperazina, homopiperazina, 2-metilpiperazina y el agua en el reactor bajo atmósfera de N₂. Se calentó el reactor hasta 100°C y se evaporó el agua. Se continuó calentando hasta 180°C y se mantuvo esta temperatura durante 3 h. Se enfrió el reactor hasta 130°C y se cargó la etilendiamina. Se calentó el reactor hasta 170°C y se formó el polímero durante 2 h a presión atmosférica. Se redujo la presión del reactor hasta 1-30 mbar y se continuó con la reacción durante 10 h más. El producto era una pasta ligeramente amarillenta a temperatura ambiente con un número ácido <3,0 mg de KOH/g de polímero. Los grupos terminales eran aminas primarias.

35 Poliamida D

40 Se cargaron todos los diácidos, piperazina y el agua en el reactor bajo atmósfera de N₂. Se calentó el reactor hasta 100°C y se evaporó el agua. Se continuó calentando hasta 180°C y se mantuvo esta temperatura durante 3 h. Se enfrió el reactor hasta 130°C y se cargó la Jeffamine-D230 en el reactor. Se calentó el reactor hasta 170°C y se formó el polímero durante 2 h a presión atmosférica. Se redujo la presión del reactor hasta 1-30 mbar y se continuó con la reacción durante 10 h más. El producto era una pasta ligeramente amarillenta a temperatura ambiente con un número ácido <3,0 mg de KOH/g de polímero. Los grupos terminales eran aminas primarias.

Poliamida E

45 Se cargaron todos los diácidos, EC-90 y el ácido bórico en el reactor bajo atmósfera de N₂. Se calentó hasta 250°C y se mantuvo a esa temperatura durante 5 h. Se enfrió el reactor hasta 130°C y se cargó la piperazina (cantidad: suma de "bloques" y "diaminas" en la receta) en el reactor. Se calentó el reactor hasta 170°C y se formó el polímero durante 4 h a presión atmosférica. Se enfrió el reactor hasta 130°C y se añadió etilendiamina (5% del peso de la carga) al reactor para impulsar la reacción hasta su completación. Se aumentó la temperatura hasta 170°C y se continuó con la reacción durante 3 h. Se redujo la presión del reactor hasta 1-30 mbar y se continuó con la reacción

50

ES 2 650 972 T3

durante 1 h más. El producto era una pasta ligeramente amarillenta a temperatura ambiente con un número ácido <3,0. Los grupos terminales eran una mezcla de aminas secundarias y primarias.

5

Tabla 1 Oligómeros de poliamida usados en prepolímeros de poliurea/uretano

Poliamida	Poliamida A	Poliamida B	Poliamida C	Poliamida D	Poliamida E
Mn g/mol	920	1700	1780	1650	--
Ácido sebácico g	271,5	202,6	142,6	94,8	212,0
Ácido dodecanodioico g	162,4	109,5	74,2	--	147,8
Ácido dimérico hidrogenado g	387,3	694,9	647,3	584,9	1017,7
Piperazina g	278,1	270,0	72,9	72,9	169,5
Monómero 5 g	--	EC-90 Mw 274 103,6	Homopiperazina 26,3	Jeffamine D 230 Mn 230 302,6	EC-90 Mw 274 55,6
Monómero 6 g	--	--	Metilpiperazina 55,6	--	Bloques terminales de piperazina 225,3
Monómero 7 g	--	--	Etilendiamina 60,1	--	--
Catalizador g	--	Ácido bórico 1,3	--	--	Ácido bórico 1,7
Agua g	350	--	350	400	105
Terminal	Diamina secundaria	Diamina secundaria	Diamina primaria	Diamina primaria	Diamina secundaria
Tg	-17,3°C	-14,0°C	-13°C	-20°C	-44°C
Viscosidad	26,000 cps@60°C	55,000 cps @70°C	--	21,000 @ 55°C	5000 cps@55°C
Uniones de amida terciaria %	100	100	77	56	70
Uniones de amida %	100	100	100	43	49

Tabla 2 Dispersiones de poliurea/uretano

PUD #	I	II	III	IV	V
Poliamida (PA)	A	B	C	D	E
Poli(amida) g	494,8	198,2	189,2	212,6	35,8
Carbonato de dimetilo g	85,8	14,8	19,6	-	5,6
Ácido dimetilbutanoico g	42,9	14,8	9,8	18,7	2,86
Des W g	346,3	-	78,5	117,2	22,88
HDI g	-	66,5	-	-	-
Metacrilato de metilo g	-	-	-	-	24,5
Acrilato de butilo g					10,5
Alcohol isopropílico g	250 + 248	64,2	140 + 154,8	-	-
Acetona g	-	100	-	-	-
Trietilamina g	43,91	20,1	8,7	14,1	3,51
Agua g	2700	1080	1100	1100	176
Hexanodiamina g	-	8,3	-	-	-
Hidrazina g	14,25	-	3,885	2,05	
Sólidos totales	38,1	20,5	30,3	29,2	100
Tamaño de partícula nm	160	139	-	48	197
pH	8,5	7,3	8,2	8,2	7,8

Ejemplo PUD # I Se pesaron ácido dimetilolbutanoico (42,9 g) y carbonato de dimetilo (solvente) (85,8 g) en un reactor, se calentó el reactor hasta 90°C y se agitó hasta que el dimetilolbutanoico se disolvió por completo. Se enfrió el reactor hasta 70°C y se añadió Des W (346,3 g) durante la agitación y el enfriamiento. Se mantuvo la temperatura del reactor a 55°C durante 1,5 h o hasta alcanzar el % teórico de NCO. Se enfrió la mezcla hasta 24 ó 25°C y se añadieron 250 g de isopropanol. Se volvió a enfriar la solución hasta 10°C. Se cargó la solución de isopropanol de una poliamida (743 g, contenido en sólidos: 66,6% en peso, Mn=920 g/mol; poliamida A: copolímero acabado en amina de ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido dimérico hidrogenado y piperazina) en el reactor durante el enfriamiento. Se dejó que las poliamidas reaccionaran con los isocianatos durante 15 minutos. Se añadió entonces trietilamina (43,91 g) y se dispersó el prepolímero preparado en agua (2700 g). Se prolongó en cadena la dispersión con hidrazina (40,7 g, solución al 35% en agua) en 15 minutos. Se evaporaron los solventes a presión reducida a 50-55°C. El producto era una dispersión de poliurea/uretano de base acuosa blanca.

Ejemplo PUD # II

Se pesaron ácido dimetilolbutanoico (14,8 g) y carbonato de dimetilo (14,8 g) en un reactor, se calentó el reactor hasta 90°C y se agitó hasta que el ácido dimetilolbutanoico se hubo disuelto por completo. Se enfrió el reactor hasta 70°C y se añadió HDI (66,5 g) durante la agitación y el enfriamiento. Se mantuvo la temperatura del reactor a 50°C durante 1,5 h o hasta que se alcanzó el % teórico de NCO. Se enfrió la mezcla hasta 24 ó 25°C y se añadieron 100 g de isopropanol. Se volvió a enfriar la solución hasta 10°C. Se cargó la solución en isopropanol de una poliamida (262 g, contenido en sólidos: 75,5% en peso, Mn=1700 g/mol; poliamida B: copolímero acabado en amina de ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido dimérico hidrogenado, EC-90 y piperazina) en el reactor durante el enfriamiento. Se dejó que las poliamidas reaccionaran con los isocianatos durante 15 minutos. Se añadieron entonces trietilamina (20,1 g) y acetona (100 g) y se dispersó el prepolímero preparado en agua (1.080 g). Se prolongó la cadena de la dispersión con hexanodiamina (16,6 g, solución al 50% en acetona) en 15 minutos. Se evaporaron los solventes a presión reducida a 50-55°C. El producto era una dispersión de poliurea/uretano de base acuosa blanca.

Ejemplo PUD III

Se pesaron ácido dimetilolbutanoico (9,8 g) y carbonato de dimetilo (19,6 g) en un reactor, se calentó el reactor hasta 90°C y se agitó hasta que el ácido dimetilolbutanoico se hubo disuelto por completo. Se enfrió el reactor hasta 70°C y se añadió Des W (78,5 g) durante la agitación y el enfriamiento. Se mantuvo la temperatura del reactor a 55°C durante 1,5 h o hasta que se alcanzó el % teórico de NCO. Se enfrió la mezcla hasta 24 ó 25°C y se añadieron 140 g de isopropanol. Se volvió a enfriar la solución hasta 10°C. Se cargó la solución en isopropanol de una poliamida (344 g, contenido en sólidos: 55% en peso, Mn=1780 g/mol; poliamida C: copolímero acabado en amina de ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido dimérico hidrogenado, metilpiperazina, homopiperazina, etilendiamina y piperazina) en el reactor durante el enfriamiento. Se dejó que las poliamidas reaccionaran con los isocianatos durante 15 minutos. Se añadió entonces trietilamina (8,7 g) y se dispersó el prepolímero preparado en agua (1.100g). Se prolongó la cadena de la dispersión con hidrazina (11,1 g, solución al 35% en agua) a lo largo de 15 minutos. Se evaporaron los solventes a presión reducida a 50-55°C. El producto era una dispersión de poliurea/uretano de base acuosa blanca.

Ejemplo PUD # IV

Se pesaron ácido dimetilolbutanoico (18,7 g), NMP (88,5 g), una poliamida (212,6 g, Mn=1.530 g/mol; poliamida D: copolímero acabado en amina de ácido sebácico, ácido dimérico hidrogenado, Jeffamine-D (Mn=250 g/mol) y piperazina) en un reactor, se calentó el reactor hasta 90°C y se agitó hasta que el ácido dimetilolbutanoico se hubo disuelto por completo. Se enfrió el reactor hasta 70°C y se añadieron DBTL (70 mg) y Des W (117,2 g). Se mantuvo la temperatura del reactor a 90°C durante 1,5 h o hasta que se alcanzó el % teórico de NCO y se añadió luego trietilamina (14,1 g) a 70°C. Se enfrió el prepolímero hasta 55°C y se dispersó en agua a temperatura ambiente (1.100 g). Se prolongó la cadena de la dispersión con hidrazina (5,8 g, solución al 35% en agua) en 15 minutos. El producto era una dispersión de poliurea/uretano de base acuosa blanca.

Ejemplo V (Met)acrilato compuesto de poliurea/uretano

Se pesaron ácido dimetilolbutanoico (2,86 g) y carbonato de dimetilo (5,6 g) en un reactor, se calentó el reactor hasta 90°C y se agitó hasta que el ácido dimetilolbutanoico se hubo disuelto por completo. Se enfrió el reactor hasta 70°C y se añadió Des W (g) durante la agitación y el enfriamiento. Se mantuvo la temperatura del reactor a 55°C durante 1,5 h o hasta que se alcanzó el % teórico de NCO. Se enfrió la mezcla hasta 24 ó 25°C y se añadieron 10,5 g de acrilato de butilo. Se cargó una solución en metacrilato de metilo de una poliamida (60,3 g, contenido en sólidos: poliamida E, 59,3% en peso, Mn= g/mol) en el reactor durante el enfriamiento. Se dejó que las poliamidas reaccionaran con los isocianatos durante 15 minutos. Se añadió entonces trietilamina (3,51 g) y el prepolímero preparado, se fijó la temperatura a 50°C y se dispersó el prepolímero en agua (176 g). Se prolongó la cadena de la

dispersión con piperazina (3,51 g) en 15 minutos. Se polimerizaron luego los (met)acrilatos a 50°C durante 1,5 h en presencia de 0,05 mg de FeEDTA, 60 mg de peróxido de t-butilo y 40 mg de ácido eritórico. El producto era una dispersión de poliuretano acrílico de base acuosa blanca.

5 Poliamidas adicionales

Ejemplo F, Poliamida acabada en amina de ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido dimérico hidrogenado, Ethacure-90 y piperazina.

10 Se midieron ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido dimérico hidrogenado, ácido bórico y Ethacure-90 en el reactor. Bajo atmósfera de N₂, se aumentó la temperatura hasta 250°C durante la agitación. Los componentes reaccionaron a 250°C durante 5 h (horas) mientras se destilaba el agua del reactor como resultado de la formación de amida. Se enfrió el reactor hasta 130°C y se cargó piperazina. Se calentó entonces el reactor hasta 150°C durante 1 h y a 180°C durante 1 h. Se cargó dipropilenglicol dimetil éter en el reactor y se aumentó la temperatura hasta 240°C. Se polimerizaron los monómeros durante 8 h a presión atmosférica y se aplicó luego vacío durante 1 h.

Ejemplo G, Poliamida acabada en hidroxilo de ácido dimérico hidrogenado, piperazina y caprolactona.

20 Se cargaron ácido dimérico hidrogenado y piperazina. Se calentó entonces el reactor hasta 150°C durante 1 h y hasta 180°C durante 1 h. Se cargó dipropilenglicol dimetil éter en el reactor y se aumentó la temperatura hasta 240°C. Se polimerizaron los monómeros durante 8 h a presión atmosférica y se redujo luego la temperatura hasta 180°C. Se cargó caprolactona y reaccionó a 180°C durante 6 h a presión atmosférica y se aplicó luego vacío a 180°C durante 1 h.

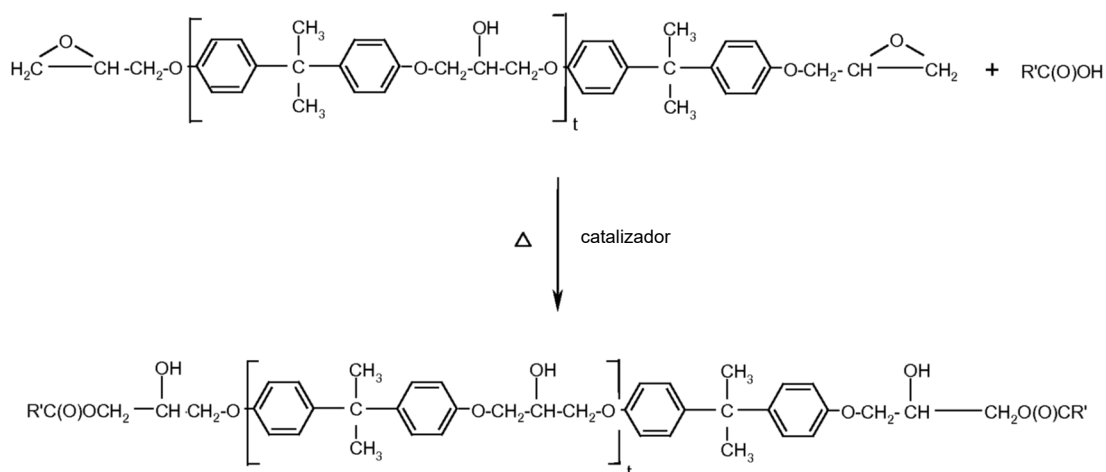
25 **Ejemplo H**, Poliamida acabada en hidroxilo de ácido dimérico, piperazina y caprolactona.

30 Se cargaron ácido dimérico hidrogenado y piperazina. Se calentó entonces el reactor hasta 150°C durante 1 h y hasta 180°C durante 1 h. Se cargó dipropilenglicol dimetil éter en el reactor y se aumentó la temperatura hasta 240°C. Se polimerizaron los monómeros durante 8 h a presión atmosférica y se redujo luego la temperatura hasta 180°C. Se cargó caprolactona y reaccionó a 180°C durante 6 h a presión atmosférica y se aplicó luego vacío a 180°C durante 1 h.

Ejemplo I, Poliamida acabada en hidroxilo de ácido dimérico hidrogenado, ácido sebácico, piperazina y caprolactona.

35 Se cargaron ácido dimérico hidrogenado, ácido sebácico y piperazina. Se calentó entonces el reactor hasta 150°C durante 1 h y hasta 180°C durante 1 h. Se cargó dipropilenglicol dimetil éter en el reactor y se aumentó la temperatura hasta 240°C. Se polimerizaron los monómeros durante 8 h a presión atmosférica y se redujo luego la temperatura hasta 180°C. Se cargó caprolactona y reaccionó a 180°C durante 6 h a presión atmosférica y se aplicó luego vacío a 180°C durante 1 h.

45 Síntesis de cetona diol, se realiza por reacción de aproximadamente 1 mol de bisfenol A diglicidil éter con aproximadamente 2 moles de ácido levulínico con aproximadamente un 1,25% molar de catalizador de trifenilfosfina en base a las moles de bisfenol A diglicidil éter durante aproximadamente 3 horas a 100-120°C bajo una atmósfera de nitrógeno (deseablemente, el número ácido atribuible al ácido levulínico está por debajo de 0,9 mg de KOH/g de reactivo). Se puede añadir un exceso de bisfenol A diglicidil éter si no se alcanza el número ácido y el tiempo de reacción continúa. El grupo ácido del ácido levulínico abre los anillos de glicidilo y genera un grupo hidroxilo secundario en el anillo abierto, y el carbonilo del grupo ácido se une químicamente a un átomo de carbono del anillo de glicidilo. Se añade entonces aproximadamente un 4 por ciento molar de IPDI (en base a las moles de bisfenol A diglicidil éter) para copular aproximadamente un 8 por ciento molar del bisfenol A diglicidil éter. La reacción entre el producto de reacción del ácido levulínico y el bisfenol A diglicidil éter puede normalmente ser conseguida en aproximadamente 0,5 horas a 85-90°C en un ambiente de baja humedad o hasta que quede menos de un 0,1% de los grupos isocianato.



donde R'C(O)OH es ácido levulínico, t es aproximadamente 0 y R' contiene carbono, hidrógeno y el grupo cetona del ácido levulínico.

5

Dispersiones

PUD VI híbrido (usando Poliamida Ej. F) Poliamida con adición de grupo dispersante DMBA, disuelta en acrilatos, dispersada en medio acuoso y con prolongación de cadena mediante hidrazina. Se polimerizaron luego los acrilatos por radicales libres.

10

Se pesaron ácido dimetilolbutanoico, la poliamida F y el/los plastificante/s en un reactor de premezcla, se calentó el reactor hasta 90°C y se agitó hasta que el ácido dimetilolbutanoico se hubo disuelto por completo. Se añadieron entonces todos los metacrilatos al reactor de premezcla. Se cargaron todos los isocianatos y acrilatos en el reactor de prepolímeros y se cargó la premezcla en 5-10 min. en el reactor de prepolímeros. Se fijó la temperatura del reactor a 90°C y se mantuvo a esa temperatura hasta que se alcanzó el % teórico de NCO. Se cambió entonces la temperatura a 70°C y se añadió trietilamina, se enfrió luego de nuevo hasta 55°C y se dispersó después el prepolímero en agua. Se prolongó la cadena de la dispersión con el prolongador de cadena en 15 minutos. Se polimerizaron después los (met)acrilatos a 50°C durante 1,5 h en presencia de FeEDTA, peróxido de t-butilo y ácido eritórbito. El producto era una dispersión de poliuretano acrílico de base acuosa blanca.

15

20

PUD VII híbrido (usando Poliamida Ej. G) Poliamida acabada en hidroxilo, otros polioles y grupo dispersante DMBA copulado con poliisocianato alifático; disuelta en acrilatos y estireno, dispersada en medio acuoso y con prolongación de cadena mediante hidrazina. Se polimerizaron entonces los acrilatos y el estireno.

25

Se cargaron todos los polioles, ácido dimetilolbutanoico y la cetona diol en el reactor de prepolímeros y se disolvió el ácido dimetilolbutanoico en la fusión polimérica a 90°C. Se cargaron luego todos los metacrilatos en el reactor, seguido de los isocianatos y los acrilatos, estireno y el catalizador. La temperatura del reactor fue fijada a 90°C y se mantuvo a esa temperatura hasta que se alcanzó el % teórico de NCO. Se cambió luego la temperatura a 70°C y se añadió trietilamina, se enfrió después de nuevo hasta 55°C y se dispersó el prepolímero en agua. Se prolongó la cadena de la dispersión con el prolongador de cadena en 15 minutos. Se polimerizaron luego los (met)acrilatos a 50°C durante 1,5 h en presencia de FeEDTA, peróxido de t-butilo y ácido eritórbito. Finalmente, se añadió dihidrazida adípica. El producto era una dispersión de poliuretano acrílico de base acuosa blanca.

30

35

PUD VIII híbrido (usando Poliamida Ej. H) Se mezclaron poliamida Ej. H, policarbonato diol, cetona diol, ácido dimetilolbutanoico y HMDI con los monómeros de vinilo y los isocianatos y los polioles reaccionaron con los isocianatos para formar un prepolímero con los monómeros de vinilo actuando como solventes. Se dispersó el prepolímero en agua, se prolongó su cadena y se polimerizaron los monómeros de vinilo.

40

Se cargaron todos los polioles, ácido dimetilolbutanoico y la cetona diol en el reactor de prepolímeros y se disolvió el ácido dimetilolbutanoico en la fusión de polímero a 90°C. Se cargaron entonces todos los metacrilatos en el reactor, seguidos de los isocianatos y los acrilatos, el estireno y el catalizador de isocianato. Se fijó la temperatura del reactor a 90°C y se mantuvo a esa temperatura hasta que se alcanzó el % teórico de NCO. Se cambió luego la temperatura a 70°C y se añadieron trietilamina y acrilonitrilo, se enfrió después hasta 55°C y se dispersó el prepolímero en agua. Se prolongó la cadena de la dispersión con el prolongador de cadena en 15 minutos. Se polimerizaron entonces los monómeros de vinilo a 50°C durante 1,5 h en presencia de FeEDTA, peróxido de t-butilo y ácido eritórbito. Finalmente, se añadió dihidrazida adípica. El producto era una dispersión de poliuretano acrílico de base acuosa

45

blanca.

PUD IX híbrido (usando Poliamida Ej. I) Se hicieron reaccionar poliamida, cetona diol, polidimetilsiloxano diol, ácido dimetilolbutanoico y el IPDI para formar un prepolímero. Se dispersó el prepolímero, junto con monómeros de vinilo, en la fase acuosa. Se prolongó la cadena del prepolímero con 3,3 g de etilendiamina.

Se calentaron la poliamida, polioles y ácido dimetilolbutanoico y algunos de los monómeros de vinilo no entrecruzantes y un antioxidante de hidroxitolueno butilado hasta aproximadamente 80°C para homogeneizar el ácido dimetilolbutanoico. Se enfriaron los reactivos hasta 70-75°C antes de añadir el IPDI. Se calentaron entonces los reactivos hasta 90-96°C para formar el prepolímero. Se enfrió el prepolímero hasta 65-70°C y se añadió la trietilamina junto con los monómeros entrecruzantes (diacetona acrilamida y dimetacrilato de hexanodiol). Se dispersó luego el prepolímero (aproximadamente 55-65°C) en agua (aproximadamente 20-25°C). Se añadió después algo de hidrazina y etilendiamina para prolongar la cadena del prepolímero. Se polimerizaron entonces los monómeros de vinilo a 45°C durante 1,25 h en presencia de FeEDTA y el BHPO, peróxido de t-butilo y ácido eritórico (obsérvese que primero se dejó que el FeEDTA y el BHPO se polimerizaran durante 45 minutos y luego se añadió una segunda dosis de BHPO y ácido eritórico y se continuó con la polimerización otros 30 minutos).

Tabla 3 Poliamidas F, G, H e I

	Ejemplo F	Ejemplo G	Ejemplo H	Ejemplo I
	[g]	[g]	[g]	[g]
Ácido dimérico hidrogenado	535,7	775,65	775,7	632,9
Ácido sebácico	173,1			70,8
Ácido dodecadioico	84,4			
Piperazina	210,6	160,29	160,3	187,4
Caprolactona		114,10	114,1	163,0
Dipropilenglicol dimetil éter	10,5	10,5	10,5	10,5
Ethacure-90	75,3			
Ácido bórico (catalizador de amida)	1,0			

Tabla 4 Dispersiones VI, VII, VIII y IX

Nombre de la dispersión	Ejemplo VI	Ejemplo VII	Ejemplo VIII	Ejemplo IX
Poliolios/poliaminas				
Nombre de la poliamida	Ejemplo F	Ejemplo G	Ejemplo H	Ejemplo I
Cantidad de poliamida	413,00 g	256,65	292,50	68,53
Nombre de otros polioles		PC-4672	PC-4672	Y-14209
Cantidad de otros polioles		132,75	90,00	11,88
Cetona diol		53,10	67,50	17,42
Trimetilolpropano				1,34
Ácido dimetilolbutanoico	31,48	37,70	35,72	11,90
Isocianatos				
HMDI	240,53	255,21	249,97	72,82
IPDI				
Catalizador (DBTL)		0,045	0,045	
Trietilamina	25,78	38,59	26,81	9,29
Hidroxitolueno butilado				
Plastificante/solvente				
Santisizer-148	40,00			
Isopropanol	30,30			
Agua	1918	1565,9	1446,6	552
Hidrazina (35% en	43,4	41,69	40,90	?

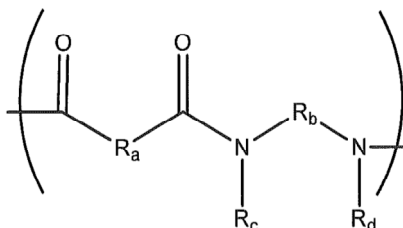
ES 2 650 972 T3

Etilendiamina				3,3
Monómeros de vinilo				
Metacrilato de metilo	144,00		62,50	
Metacrilato de butilo			50,00	
Metacrilato de isobornilo		37,50		129,60
Acrilato de butilo	129,60	75,00		
Dimetacrilato de hexanodiol	14,40	12,50	25,00	4,00
Estireno		125,00	100,00	
Acilonitrilo			12,50	
Viova 10				53,20
Diacetona acrilamida				11,16
tBHPO 4% p o 17,5	12,50	12,50	12,50	2,74
ErA (+TEA) 2% p o 5	12,50	12,50	12,50	2,30
Fe(EDTA) ₂ *gotas*1% p		15,00 gotas	7,50 gotas	11 gotas
Dihidrazida adípica		10,41	11,34	

- A menos que se indique algo diferente, todos los valores de porcentajes y formulaciones están sobre una base molar. A menos que se indique lo contrario, todos los pesos moleculares son pesos moleculares medios numéricos.
- 5 A menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición a que se hace aquí referencia deben ser interpretados como un material de grado comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales del estilo que normalmente se entiende están presentes en el grado comercial. Sin embargo, la cantidad de cada componente químico es presentada con exclusión de cualquier solvente o diluyente que pueda estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique lo contrario. De forma similar, los rangos y cantidades para cada elemento de la invención pueden ser usados junto con rangos o cantidades para
- 10 cualquiera de los otros elementos. Tal como se usa aquí, la expresión "consistente esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición bajo consideración. Todas las realizaciones de la invención aquí descritas son contempladas y pueden ser leídas tanto desde un punto de vista de extremos abiertos e inclusivo (es decir, usando lenguaje "que comprende") como desde un punto de vista cerrado y excluyente (es decir, usando lenguaje "consistente en"). Tal como se usan aquí,
- 15 los paréntesis son utilizados para designar 1) que el algo está eventualmente presente de tal modo que monómero(s) significa monómero o monómeros o (met)acrilato significa metacrilato o acrilato, 2) para cualificar o definir aún más un término previamente mencionado, o 3) para enumerar realizaciones más estrechas.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada en agua que comprende un oligómero de poliamida con grupos terminales hidroxilo reaccionado con un poliisocianato para formar un polímero con una unión de uretano entre dicho oligómero de poliamida y dicho poliisocianato, siendo entonces dispersado dicho polímero en agua para formar una dispersión de polímero en agua, y donde dicho oligómero de poliamida con grupos terminales hidroxilo se forma por reacción de una poliamida con grupos terminales ácido carboxílico con un aminoalcohol secundario de fórmula $\text{HN}(\text{R}^{\alpha})(\text{R}^{\beta})$, donde R^{α} es un grupo alquilo C_1 a C_4 y R^{β} comprende un grupo alcohol y un grupo alquileo C_2 a C_{12} ; de manera alternativa, R^{α} y R^{β} pueden interconectarse para formar un grupo alquileo C_3 a C_{16} que incluye una estructura cíclica y grupo hidroxilo pendiente, caracterizada por
 10 donde al menos un 50% en peso de dicho oligómero de poliamida tiene unidades repetitivas de la estructura



- 15 donde R_a es la porción alquileo del ácido dicarboxílico y es un alquileo cíclico, lineal o ramificado de 2 a 36 átomos de carbono, y donde R_b es un enlace directo o un grupo alquileo lineal o ramificado de 2 a 60 átomos de carbono, y R_c y R_d se conectan entre sí para formar un solo grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono.

2. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 1, donde al menos un 60% en peso, al menos un 70% en peso, al menos un 80% en peso o al menos un 90% en peso de dicho oligómero de poliamida tiene unidades repetitivas de la estructura definida en la reivindicación 1.

3. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 1 ó 2, donde el grupo alquileo C_3 a C_{16} que incluye una estructura cíclica y grupo hidroxilo pendiente es 2-hidroximetilpiperidina.

4. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde dicho oligómero de poliamida se caracteriza por tener al menos dos uniones de amida caracterizadas por derivar de la reacción de una amina con un grupo carboxilo, y teniendo dicho oligómero de poliamida unidades repetitivas derivadas de la polimerización de uno o más de monómeros seleccionados entre lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y diaminas; donde dicho oligómero de poliamida tiene unidades repetitivas unidas entre sí con uniones químicas que comprenden uniones de amida y eventualmente unidas con otras uniones químicas.

5. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 4, donde al menos un 10% del número total de las uniones que contienen heteroátomos que conectan uniones de tipo hidrocarbonado se caracterizan por ser uniones de amida.

6. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 4, donde al menos un 50% del número total de las uniones que contienen heteroátomos que conectan uniones de tipo hidrocarbonado se caracterizan por ser uniones de amida.

7. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 4, donde al menos un 75% del número total de las uniones que contienen heteroátomos que conectan uniones de tipo hidrocarbonado se caracterizan por ser uniones de amida.

8. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 4, donde al menos un 90% del número total de las uniones que contienen heteroátomos que conectan uniones de tipo hidrocarbonado se caracterizan por ser uniones de amida.

9. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 4, donde al menos un 50% del número total de las uniones que contienen heteroátomos que conectan uniones de tipo hidrocarbonado se caracterizan por ser uniones de amida terciaria.

10. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 4, donde al menos un 75% del número total de las uniones que contienen heteroátomos que conectan uniones de tipo hidrocarbonado se caracterizan por ser uniones de amida terciaria.

11. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 4, donde al menos un 25% de las uniones en el oligómero de poliamida son uniones de amida terciaria.
- 5 12. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 4, donde al menos un 50% de las uniones en el oligómero de poliamida son uniones de amida terciaria.
13. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 4, donde al menos un 75% de las uniones en el oligómero de poliamida son uniones de amida terciaria.
- 10 14. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según la reivindicación 4, donde al menos un 10% del número total de las uniones que contienen heteroátomos que conectan uniones de tipo hidrocarbonado se caracterizan por ser uniones de amida y al menos un 25% de las uniones de amida se caracterizan por ser uniones de amida terciaria.
- 15 15. Una dispersión de polímero coloidalmente estabilizada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde dicha dispersión de polímero incluye además una especie dispersante para estabilizar coloidalmente dicha dispersión, siendo seleccionada dicha especie dispersante entre el grupo de los aniónicos, catiónicos, no iónicos, zwitteriónicos o sus mezclas.