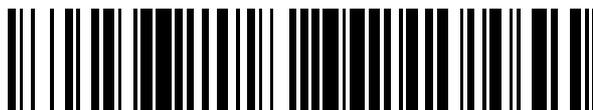


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 893**

51 Int. Cl.:

C09D 175/06 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2006 PCT/US2006/004148**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.08.2006 WO06086322**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2006 E 06720370 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 1851259**

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

30 Prioridad:

07.02.2005 US 650500 P

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

08.05.2018

73 Titular/es:

LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.

(100.0%)

**9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

PAJERSKI, ANTHONY D.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 666 893 T3

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

DESCRIPCIÓN

Dispersiones acuosas de composiciones de poliuretano

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de un poliuretano que incluye moléculas/oligómeros co-reactivos de a) un resto funcional cetona y b) un resto funcional hidrazina útiles en una variedad de aplicaciones que incluyen revestimientos tales como revestimientos para suelos de madera. Los componentes co-reactivos ofrecerían el beneficio de un alto rendimiento con bajas o reducidas emisiones de componentes orgánicos volátiles.

Antecedentes de la invención

La patente US-4.598.121 divulgaba un método para preparar una dispersión acuosa de poliuretano, que comprende (a) preparar un prepolímero con grupos NCO libres haciendo reaccionar un poliisocianato alifático o cicloalifático con un polioliol, y un compuesto aniónico; (b) dispersar dicho prepolímero en agua; (c) hacer reaccionar dicho prepolímero dispersado en agua con una diaminohidrazida como un agente de alargamiento de cadena; y (d) hacer reaccionar el prepolímero de la etapa (c) en dicha dispersión con formaldehído para efectuar la reticulación.

La patente US-4.983.662 divulgaba una composición de revestimiento autorreticulable acuosa que comprende una dispersión acuosa de al menos un poliuretano y que tiene grupos funcionales hidrazina (o hidrazona) y grupos funcionales carbonilo dispuestos en la misma para proporcionar una reacción autorreticulante, en la cual interviene el polímero de poliuretano, a través de la formación de azometina durante y/o después de la formación de la película.

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

Las patentes US-5.571.861 y US-5.623.016 divulgaban un aglutinante(s) de la dispersión acuosa de polímeros autorreticulantes que comprenden polihidrazidas y polímeros híbridos de poliuretano-vinilo que contienen carbonilo y también, si se desea, los aditivos convencionales son útiles en revestimientos de base, revestimientos acuosos, adhesivos y tintas de impresión.

La patente US-6.063.861 divulgaba dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato acuosas estables durante el almacenamiento, que son autorreticulables a temperatura ambiente y contienen A) de 10 a 95 % en peso, %, de una dispersión de poliuretano, B) de 5 a 90 % en peso % de un polímero preparado en presencia del componente A) de una mezcla de monómeros de vinilo que contiene de 0,5 a 20 % en peso de %, basado en el contenido total de sólidos de resina de la dispersión híbrida, de un monómero vinílico que contiene grupos acetoacetoxi y C) una amina primaria o secundaria al menos difuncional, que está presente en una proporción equivalente de grupos amino a grupos acetoacetoxi de 0,5:1 a 1,1:1, en la cual el % en peso de los componentes A) y B) suman 100, basado en el peso total de los componentes A) y B). La invención también se refiere a composiciones de revestimiento de un componente que contienen estas dispersiones híbridas como aglutinantes y a sustratos recubiertos con estas composiciones de revestimiento.

La patente US-6.576.702 divulgaba dispersiones de poliuretano acuosas preparadas haciendo reaccionar (1) al menos un poliisocianato; (2) al menos un compuesto que contiene hidrógeno activo, tal como un polioliol o una poliamida; y (3) preferiblemente también al menos un compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua que tiene grupos potenciadores de la dispersión de agua, para formar un prepolímero terminado en isocianato. El prepolímero posteriormente se neutraliza (1) opcionalmente por reacción con al menos un agente neutralizante, (2) se dispersa en agua y luego (3) se extiende la cadena por reacción con al menos una de agua, poliamina inorgánica u orgánica que tiene un promedio de aproximadamente 2 o más grupos amina primaria y/o secundaria, o combinaciones de los mismos. Se introduce al menos un plastificante en la mezcla de reacción en cualquier momento durante la formación del prepolímero o antes de que el prepolímero se disperse en agua. El plastificante reemplaza sustancial o completamente a otros diluyentes o disolventes orgánicos. Se pueden emplear diversos tipos de plastificantes, incluyendo plastificantes reactivos.

La patente US-5.147.926 divulga dispersiones acuosas de poliuretano reticulables que comprenden un poliuretano con función cetona y una polihidrazida.

Sumario de la invención

1. Una dispersión acuosa que comprende agua y partículas compuestas de

a) un polímero de uretano con un peso molecular promedio numérico de al menos 2000 Dalton,

b) una molécula o moléculas con función cetona que tienen un peso molecular promedio numérico de menos de 2000 Dalton que tiene al menos un resto funcional cetona, y

c) al menos una molécula con un peso molecular promedio numérico de menos de 2000 Dalton que tiene al menos un resto hidrazina que es co-reactiva con dicho resto funcional cetona, en donde la molécula o moléculas con función cetona incluyen al menos un resto o restos funcionales policetona y comprende un oligómero de poliéster.

La presente invención se refiere además a un proceso para preparar la dispersión acuosa antes mencionada, comprendiendo dicho proceso las etapas de:

a) formar un prepolímero de uretano o polímero de un peso molecular promedio numérico de al menos 2000 Dalton a partir de uno o más reactivos de polioliol y uno o más reactivos de isocianato,

b) añadir una molécula o moléculas con función cetona que tienen un peso molecular promedio en número de menos de 2000 Dalton a dicho prepolímero o polímero de uretano, en donde la molécula o moléculas con función cetona incluyen al menos un resto o restos con función poli-cetona y comprende un oligómero de poliéster,

c) dispersar al menos el prepolímero o polímero de uretano en una fase acuosa como partículas discretas, y

d) añadir una molécula que tiene al menos un resto hidrazina a los otros componentes que contienen un polímero o prepolímero de uretano y/o una molécula con función cetona para formar enlaces azometina entre la molécula o moléculas con función cetona y dicha molécula que tiene al menos un resto hidrazina.

Las realizaciones preferidas de la invención son evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

Se describen dispersiones acuosas de poliuretano, que incluyen a) molécula/oligómeros con función cetona y b) un resto co-reactivo con función hidrazina (por ejemplo, hidrazida, hidrazona, cetoxima). El poliuretano puede prepararse por cualquier proceso de formación convencional que también puede incluir la adición del resto funcional cetona y el resto funcional hidrazina ya descritos. El resto funcional cetona y el resto funcional hidrazina pueden promover la penetración y la coalescencia entre partículas durante la coagulación de partículas de la dispersión de poliuretano durante la formación de la película. Si se desea una película o capa de polímero en la aplicación final, una buena coalescencia promueve propiedades físicas óptimas de resistencia, integridad de la película, etc. Deseablemente, la reacción entre el resto funcional cetona y el resto funcional hidrazina se retrasa hasta después de la coagulación y coalescencia de partículas, la tecnología no está limitada por eso. Deseablemente, el resto funcional cetona y el resto funcional hidrazina reaccionan para formar enlaces azometina como se enseña en la patente US-4.983.662. Deseablemente, esta reacción entre los grupos cetona del resto funcional cetona y los grupos hidrazida del resto funcional procede a una velocidad razonable a 20-25 °C de manera que las especies de menor peso molecular asociadas con estos restos se convierten a 20-25 °C en especies de mayor peso molecular y/o posiblemente reticuladas que ayudan en lugar de restarle dureza al polímero, resistencia, resistencia a los disolventes y propiedades relacionadas de resistencia al desgaste.

Los restos con función cetona y los restos con función hidrazina de esta divulgación no necesitan unirse a cadenas poliméricas y no necesitan reaccionar para reticular cadenas de polímero (como se divulga en la técnica anterior) para mejorar las propiedades de una composición de poliuretano. Sin desear quedar ligado a la teoría, parece como si los productos de reacción de los restos con función cetona y fracciones con función hidrazina pudieran contribuir con suficientes entrelazamientos de poliuretano de alto peso molecular a la composición después de la formación de película para proporcionar a la película final propiedades más deseables tales como más dureza, más resistencia a los arañazos, más resistencia al desgaste, mejor resistencia química, etc. Las especies que contienen cetonas de bajo peso molecular y las especies que contienen restos hidrazina de menor peso molecular también pueden disminuir la Tg del compuesto durante la coalescencia, de modo que son posibles películas con mejor cohesión o que requieren menos auxiliares de la coalescencia. Aunque los restos con función cetona y/o hidrazina no necesitan unirse a cadenas poliméricas, en esta divulgación se prevé la inclusión de restos reactivos unidos a polímeros (cetona y/o hidrazina) en combinación con especies que contienen un resto funcional de menor peso molecular.

Se divulga un grupo funcional cetona colgante de cadena particular más allá de lo divulgado en la patente US-4.983.662 que evita tener un pH que cambie los grupos básicos de nitrógeno cerca del grupo carbonil cetona activo. En la patente US-4.982.662, ejemplos 2, 4, 8, 9 y 10, los autores usaron un producto de reacción de dietanolamina y diacetonaacrilamida que dio como resultado un nitrógeno básico (nitrógeno solo unido a átomos adyacentes seleccionados de carbono e hidrógeno y no unido a un grupo carbonilo) dentro de 6 átomos del grupo cetona carbonilo. Como la reacción de hidrazida de cetona es sensible al pH (obstaculizada por pH superior a 7 y acelerada por debajo de pH 7), se cree que es deseable identificar grupos carbonilo que cuelgan de la cadena que no tienen nitrógeno básico en la molécula o al menos tienen el nitrógeno básico separado por más de 7 átomos del carbonilo activo o que posiblemente excluya los átomos de nitrógeno básicos en la molécula si no es polimérica o excluye los átomos de nitrógeno básicos en la cadena lateral si es polimérica. La expresión colgante de la cadena se usa como referencia si se usaba dihidroxiacetona en el ejemplo 1 (que no tenía nitrógenos básicos cerca). Obsérvese que, a los efectos de esta solicitud, los átomos de nitrógeno unidos a grupos carbonilo no se consideran átomos de nitrógeno básicos indeseados, ya que tienen una influencia menor sobre el pH que el nitrógeno de la dietanolamina, que es fácilmente protonado. El ejemplo 2 que usa dihidroxiacetona dio como resultado que el carbono del grupo carbonilo sea parte de la cadena principal del polímero de uretano (donde tenía menos movilidad para reubicarse y

reaccionar con un resto hidrazina). Una funcionalidad de cetona colgante de la cadena a los fines de esta solicitud se definirá como un grupo funcional cetona unido como una molécula no polimérica o como un segmento lateral a una estructura polimérica y donde el grupo cetona reactivo está entre 1 a 5 o 10 átomos del final del polímero/molécula en lugar de estar en la cadena principal del polímero o muy cerca de la cadena principal del polímero. Los grupos de cetona así posicionados tienen más movilidad para posicionarse ellos mismos estéricamente para reaccionar con restos de hidrazina.

Los isocianatos se hacen reaccionar con compuestos que contienen hidrógeno activo tales como polioles para formar prepolímeros de uretano. Los prepolímeros se hacen reaccionar adicionalmente para formar eventualmente poliuretano (polímeros de uretano). Este prepolímero se neutraliza en una realización por reacción con al menos un agente neutralizante, se dispersa en medio acuoso y opcionalmente se prolonga la cadena por reacción con al menos una de agua, poliamina inorgánica u orgánica que tiene un promedio de aproximadamente 2 o más grupos amina primaria y/o amina secundaria, o combinaciones de los mismos. Los restos con función cetona se introducen en la mezcla de reacción en cualquier momento durante la formación del prepolímero o del poliuretano cuando se pueden dispersar uniformemente, en una realización esto es antes de que el prepolímero se disperse en agua. Los restos con función hidrazina se añaden generalmente después de la dispersión y/o la extensión de la cadena, aunque se podrían añadir antes con un extensor de cadena o co-extensor.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la invención, el poliuretano o su prepolímero, el resto funcional cetona y el resto funcional hidrazina se dispersan en un medio acuoso para formar una dispersión de partículas compuestas que están compuestas del poliuretano o su prepolímero, el resto funcional cetona y el resto funcional hidracina. El orden de adición de estos componentes a la composición final varía dependiendo de cuándo es más fácil añadir cada componente y cuándo se puede lograr la adición sin reacciones secundarias indeseables.

Definiciones

En este documento, "poliuretano" es un término genérico usado para describir polímeros que incluyen oligómeros (por ejemplo, prepolímeros) que contienen el grupo uretano, es decir, $-O-C(=O)-NH-$, independientemente de cómo se preparen. Como es bien sabido, estos poliuretanos pueden contener grupos adicionales tales como urea, alofanato, biuret, carbodiimida, oxazolidinilo, isocianurato uretdiona, éter, éster, carbonato, etc., además de grupos uretano. Estos poliuretanos son al menos o superiores a 2.000 Dalton en peso molecular promedio numérico y si la cadena se extiende durante el procesamiento puede alcanzar pesos moleculares medios numéricos de millones de Dalton.

"% en peso" significa el número de partes en peso de monómero por 100 partes en peso de polímero, o el número de partes en peso de ingrediente por 100 partes en peso de la composición o material del que el ingrediente forma parte.

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

El "producto final de poliuretano" se refiere a la forma del poliuretano en el producto de dispersión acuosa de esta invención. Cuando opcionalmente se extiende la cadena de prepolímero de poliuretano, el producto de poliuretano final es este polímero de cadena extendida. Cuando no se extiende la cadena del prepolímero de poliuretano, el producto de poliuretano final es el propio prepolímero (si no hay grupos NCO presentes, de lo contrario el prepolímero se extenderá mediante la reacción de agua).

"Ausencia sustancial de tensioactivo", así como "sustancialmente libre de tensioactivo residual" en referencia a una dispersión significa que la dispersión se realiza sin incluir intencionalmente un tensioactivo (una posibilidad en algunas realizaciones pero no requerida en todas las realizaciones) para suspender o dispersar la fase dispersa de la dispersión. Tensioactivo en este contexto se refiere a moléculas cuya función principal es estabilizar partículas o ir a interfaces entre fases y modificar la tensión interfacial en esas interfaces. El término tensioactivo no incluye compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua que se hacen reaccionar químicamente en un prepolímero de poliuretano o uretano.

El resto funcional cetona preferido en una realización se refiere a un reactivo mono o policetona o mono o polialdehído (excluyendo formaldehído) de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en número de menos de 2000 Dalton. Para los propósitos de esta solicitud cuando se hace referencia al peso molecular promedio en número por debajo de 2000 Dalton, será aceptable sustituir el promedio ponderado por el promedio numérico ya que estos dos varían muy poco cuando se trata de pesos moleculares tan bajos. Estos pueden formarse por cualquier mecanismo de reacción como se discutirá más adelante. Los grupos funcionales cetona o aldehído generalmente no están bloqueados (por ejemplo, reaccionaron temporalmente con un resto químico eliminable para evitar la reacción prematura), aunque en algunas realizaciones podría ser deseable bloquear algunos grupos funcionales cetona o aldehído para requisitos específicos.

Un resto con función hidrazina preferido en una realización se refiere a una molécula u oligómeros de bajo peso molecular que tienen uno o más grupos hidrazina, hidrazida o hidrazona. Por grupo con función hidrazina se entiende el grupo funcional de fórmula -NHNH_2 . Un grupo funcional hidrazona es un grupo derivado de dicho grupo hidrazina por reacción con una monocetona o monoaldehído que contiene al menos 2 átomos de carbono. Se podría formar un grupo hidrazida típico haciendo reaccionar un ácido mono o policarboxílico con hidrazina, o mediante reacción entre un -NCO e hidrazina. La síntesis del resto o restos funcionales hidrazina se discutirá más adelante.

Ingredientes del prepolímero de poliuretano

Los prepolímeros de poliuretano de esta invención se forman a partir de al menos un poliisocianato, al menos un compuesto que contiene hidrógeno activo y, opcionalmente, al menos un compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua.

(i) Poliisocianato

Los poliisocianatos adecuados tienen un promedio de aproximadamente dos o más grupos isocianato, preferiblemente un promedio de dos a cuatro grupos isocianato por molécula y comprenden de 5 a 20 átomos de carbono (además de nitrógeno, oxígeno e hidrógeno) e incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos, así como productos de su oligomerización, usados solos o en mezclas de dos o más. Los diisocianatos son más preferidos.

Los ejemplos específicos de poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen alfa, omega-alquilen diisocianatos que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, tales como hexametilen-1,6-diisocianato, 1,12-dodecano diisocianato, 2,2,4-trimetil-hexametilen diisocianato, 2,4,4-trimetil-hexametilendiisocianato y 2-metil-1,5-pentametildiisocianato.

Se pueden usar poliisocianatos que tienen menos de 5 átomos de carbono pero son menos preferidos debido a su alta volatilidad y toxicidad. Los poliisocianatos alifáticos preferidos incluyen hexametilen-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetil-hexametilen-diisocianato y 2,4,4-trimetil-hexametilen diisocianato.

Los ejemplos específicos de poliisocianatos cicloalifáticos adecuados incluyen dicitlohexilmetano diisocianato (comercializado como Desmodur™ W de Bayer Corporation), isoforona diisocianato, 1,4-ciclohexano diisocianato y 1,3-bis-(isocianatometil) ciclohexano. Los poliisocianatos cicloalifáticos preferidos incluyen dicitlohexilmetano diisocianato e isoforona diisocianato.

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

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

(ii) Compuestos activos que contienen hidrógeno

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

“Poliol” en este contexto significa cualquier producto que tenga un promedio de aproximadamente dos o más grupos hidroxilo por molécula. Los ejemplos incluyen productos de bajo peso molecular llamados “extendedores” con un peso molecular promedio en número inferior a 500 Dalton tales como polioles alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, especialmente dioles, que tienen 2-20 átomos de carbono, más generalmente 2-10 átomos de carbono, así como “macroglícoles”, es decir, polioles poliméricos que tienen pesos moleculares de al menos 500 Dalton, más generalmente 1.000 – 10.000 Dalton, o incluso 1.000-6.000 Dalton. Ejemplos de tales macroglícoles incluyen poliéster polioles que incluyen alquidos, poliéter polioles, policarbonato polioles, polihidroxi poliéster amidas, policaprolactonas que contienen hidroxilo, polímeros acrílicos que contienen hidroxilo, epóxidos que contienen hidroxilo, polihidroxi policarbonatos, polihidroxi poliácetatos, polihidroxi polioles, polisiloxano polioles, polisiloxano polioles etoxilados, polibutadieno polioles y polibutadieno polioles hidrogenados, poliisobutileno polioles, poliácridato polioles, poliésteres y poliéteres halogenados y mezclas de los mismos. Se prefieren los poliéster polioles, poliéter polioles, policarbonato polioles, polisiloxano polioles y polisiloxano polioles etoxilados.

Los poliéster polioles son generalmente productos de esterificación preparados mediante la reacción de ácidos policarboxílicos orgánicos o sus anhídridos con un exceso estequiométrico de un diol o dioles. Los ejemplos de polioles adecuados para usar en la reacción incluyen poli(adipato de glicol), poli(tereftalato de etileno) polioles, polioles de policaprolactona, polioles alquídicos, polioles ortoftálicos, polioles sulfonados y fosfonados, y mezclas de los mismos.

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

Los ácidos carboxílicos adecuados utilizados en la fabricación de los poliéster polioles incluyen ácidos dicarboxílicos y ácidos y anhídridos tricarboxílicos, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, anhídrido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido clorédico, ácido 1,2,4-butanotricarboxílico, ácido ftálico, los isómeros del ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos tales como ácido oleico y mezclas de los mismos. Los ácidos policarboxílicos preferidos usados para fabricar los poliéster polioles incluyen ácidos dibásicos alifáticos y/o aromáticos.

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

Los poliéster polioles que se pueden usar como el compuesto que contiene hidrógeno activo de acuerdo con la presente invención contienen el grupo -C-O-C-. Se pueden obtener de una manera conocida mediante la reacción de (A) los compuestos de partida que contienen átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua o los dioles indicados para preparar los poliéster polioles y (B) óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, tetrahidrofurano, epiclorohidrina y mezclas de los mismos. Los poliésteres preferidos incluyen poli(propilenglicol), politetrahidrofurano y copolímeros de poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol).

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

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

En lugar de o además de un poliol, también pueden usarse otros compuestos para preparar el prepolímero. Los ejemplos incluyen poliaminas, poliéster amidas y poliamidas, tales como los condensados predominantemente lineales obtenidos de la reacción de (A) ácidos carboxílicos saturados e insaturados o sus anhídridos y (B) aminoalcoholes polivalentes saturados o insaturados, diaminas, poliaminas y mezclas de los mismos o insaturadas.

Las diaminas y poliaminas se encuentran entre los compuestos preferidos útiles en la preparación de las poliéster amidas y poliamidas mencionadas anteriormente. Las diaminas y poliaminas adecuadas incluyen 1,2-diaminoetano, 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 1,12-diaminododecano, 2-aminoetanol, 2-[(2-aminoetil)amino]-etanol, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPDA), bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metil-ciclohexil)-metano, 1,4-diaminociclohexano, 1,2-propilendiamina, hidrazina, urea, hidrazidas de aminoácidos, hidrazidas de ácidos semicarbazidocarboxílicos, bis-hidrazidas y bis-semicarbazidas, dietilentriamina, triilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, N,N,N-tris-(2-aminoetil)amina, N-(2-piperazinoetil)-etilendiamina, N,N'-bis-(2-aminoetil)-piperazina, N,N,N'-tris-(2-aminoetil)etilendiamina, N-[N-(2-aminoetil)-2-amino-etil]-N'-(2-aminoetil)-piperazina, N-(2-aminoetil)-N'-(2-piperazinoetil)-etilendiamina, N,N-bis-(2-aminoetil)-N-(2-piperazinoetil)amina, N,N-bis-(2-piperazinoetil)-amina, polietileniminas, iminobispropilamina, guanidina, melamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina, 3,3'-diaminobenzidina, 2,4,6-triaminopirimidina, polioxipropilén aminas, tetrapropilénpentamina, tripropiléntetramina, N,N-bis-(6-aminohexil)amina, N,N'-bis-(3-aminopropil)etilendiamina y 2,4-bis-(4'-aminobencil)-anilina, y similares, y mezclas de los mismos. Las diaminas y poliaminas preferidas incluyen 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano(isoforondiamina o IPDA), bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)-metano, etilendiamina, dietilentriamina, triilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina, y mezclas de los mismos. Otras diaminas y poliaminas adecuadas incluyen Jeffamine™. D-2000 y D-4000, que son polipropilenglicoles terminados en amina, que difieren solo en peso molecular, y que están disponibles en Huntsman Chemical Company.

Los alquilen polioles de bajo peso molecular (por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano,) se pueden usar como agentes de ramificación de uretano. La ramificación puede proporcionar propiedades beneficiosas a un polímero de uretano y puede proporcionar grupos terminales funcionales (reactivos) adicionales (generalmente por encima de 2 a medida que se pasa de un oligómero lineal a un oligómero o polímero ramificado) para cada prepolímero o polímero de uretano.

(iii) Compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua

Los poliuretanos son generalmente hidrófobos y no dispersables en agua. De acuerdo con una realización de la invención, por lo tanto, se incluye opcionalmente al menos un compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua (es decir, monómero), que tiene al menos un grupo hidrófilo (por ejemplo, poli(óxido de etileno), iónico o potencialmente iónico, en el prepolímero de poliuretano para ayudar a la dispersión del prepolímero de poliuretano, así como del poliuretano de cadena extendida producido a partir de agua, mejorando así la estabilidad de las dispersiones así preparadas. Generalmente, esto se hace incorporando un compuesto que lleva al menos un grupo hidrófilo o un grupo que puede hacerse hidrófilo (por ejemplo, mediante modificaciones químicas tales como neutralización) en la cadena polimérica. Estos compuestos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o zwitteriónica o la combinación de los mismos. Por ejemplo, grupos aniónicos tales como grupos de ácido carboxílico pueden incorporarse en el prepolímero en una forma inactiva y posteriormente activarse mediante un compuesto formador de sal, tal como una amina terciaria definida más detalladamente a continuación, con el fin de crear un prepolímero que tenga un índice de acidez de 1 a 60, generalmente de 1 a 40, o incluso de 10 a 35 o de 12 a 30 o de 14 a 25. Otros compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua también pueden reaccionar en la estructura del prepolímero a través de enlaces de uretano o enlaces de urea, incluyendo unidades de óxido de etileno o ureido hidrófilas laterales o terminales.

Los compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua de particular interés son aquellos que pueden incorporar grupos carboxilo en el prepolímero. Normalmente, se derivan de ácidos hidroxicarboxílicos que tienen la fórmula general $(HO)_xQ(COOH)_y$, en la que Q es un radical hidrocarburo lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son de 1 a 3. Ejemplos de tales ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido dimetilolpropanoico (DMPA), ácido dimetilol butanoico (DMBA), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido dihidroximálico, ácido dihidroxitartárico y mezclas de los mismos. Los ácidos dihidroxicarboxílicos son más preferidos siendo el más preferido el ácido dimetilolpropanoico (DMPA).

Los compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua pueden incluir componentes poliol poliméricos reactivos que contienen grupos aniónicos colgantes que pueden polimerizarse en la estructura principal del prepolímero para impartir características dispersables en agua al poliuretano después de la extensión de la cadena. La expresión poliol polimérico con funcionalidad aniónica incluye poliéster polioles aniónicos, poliéter polioles aniónicos y policarbonato polioles aniónicos. Estos polioles incluyen restos que contienen átomos de hidrógeno activos. Tales polioles que contienen grupos aniónicos se describen en la patente US-5.334.690.

Otro grupo de compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua de particular interés son los monómeros hidrófilos de cadena lateral. Algunos ejemplos incluyen polímeros y copolímeros de óxido de alquileno en los que los grupos óxido de alquileno tienen de 2 a 10 átomos de carbono como se muestra, por ejemplo, en la Solicitud de patente publicada de Estados Unidos N.º 2003195293.

Otros compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua adecuados incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido sulfoisoftálico (este componente se incorporaría preferiblemente como parte de un poliéster), polietilenglicol y similares, y mezclas de los mismos.

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

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

Otros compuestos adecuados que proporcionan reticulabilidad incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico y mezclas de los mismos.

(v) Catalizadores

El prepolímero puede formarse sin el uso de un catalizador si se desea, pero puede preferirse usar un catalizador en algunos casos. Ejemplos de catalizadores adecuados incluyen octoato estano, dilaurato de dibutilestaño y

compuestos de amina terciaria tales como trietilamina y bis- (dimetilaminoetil)éter, compuestos de morfolina tales como beta, beta-dimorfolinodietil éter, carboxilatos de bismuto, carboxilatos de bismuto de zinc, cloruro de hierro (III), octoato de potasio, acetato de potasio y DABCO® (diazabicyclo[2.2.2]octano), de Air Products.

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

(vi) Proporciones de ingredientes

- 10 Normalmente, el prepolímero producido en la presente invención tendrá terminación isocianato. Para este fin, la relación de isocianato a hidrógeno activo en el prepolímero varía generalmente de 1,3/1 a 2,5/1, preferiblemente de 1,5/1 a 2,1/1, y más preferiblemente de 1,7/1 a 2/1.

- 15 La cantidad típica de compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua en el prepolímero será de hasta 50 % en peso, más generalmente de 2 % en peso a 30 % en peso, y más especialmente de 2 % en peso a 10 % en peso basado en el peso total del prepolímero.

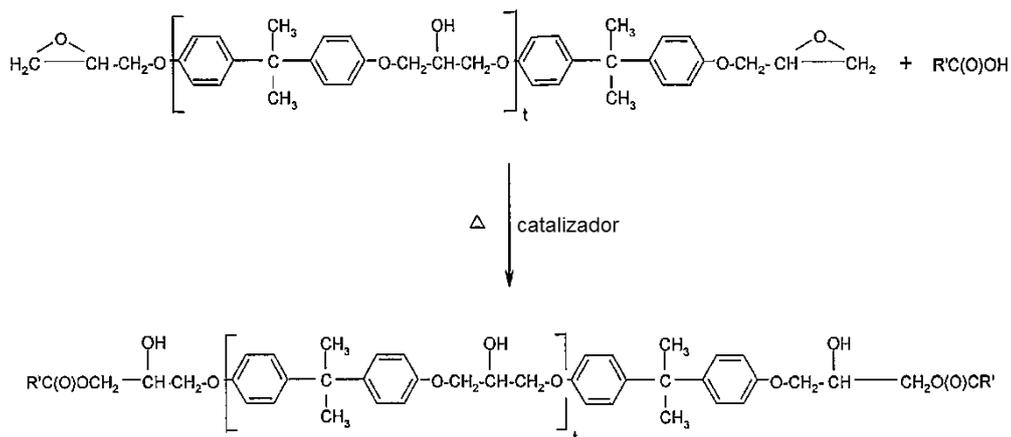
- 20 La cantidad de compuestos opcionales que tienen grupos funcionales reticulables en el prepolímero será generalmente de hasta 1 miliequivalente, preferiblemente de 0,05 a 1 miliequivalente, y más preferiblemente de 0,1 a 0,8 miliequivalente por gramo de poliuretano final en peso seco. En una realización, la composición estará sustancialmente exenta de aceites vegetales o aceite vegetal modificado (alquidos). Sustancialmente exenta de o puede ser inferior a 5 % en peso, deseablemente inferior a 1 % en peso, y preferiblemente inferior a 0,1 o 0,01 % en peso respecto al peso de los componentes formadores de película (es decir, agua en menos dispersión y disolventes orgánicos muy volátiles).

- 25 La cantidad de catalizador utilizado para formar el prepolímero será generalmente de 5 a 200 partes por millón del peso total de los prepolímeros reactivos.

Moléculas/oligómeros (restos) con función cetona

- 30 En una realización, un resto con función cetona preferido se refiere a un reactivo de mono o policetona o mono o polialdehído (excluyendo formaldehído) de bajo peso molecular generalmente con un peso molecular promedio en número inferior a 2000 Dalton. Estos pueden ser cetonas y aldehídos de bajo peso molecular, o pueden ser productos de reacción de cetonas y aldehídos de bajo peso molecular con otros reactivos (por ej., que reaccionan con compuestos epoxídicos, polioles, aminas, isocianatos, etc., para formar pesos moleculares o acoplar múltiples
- 35 de cetonas o aldehídos entre sí). La química para acoplar cetonas y aldehídos de bajo peso molecular es bien conocida. Tres alternativas viables incluyen a) polimerizar cetona o aldehído que contienen monómeros insaturados (opcionalmente con otros monómeros insaturados presentes), b) preparar especies de mayor peso molecular mediante reacciones de condensación, o c) reacciones de grupos vinilo con aminas (reacción de adición de Michael). El mecanismo de la reacción de polimerización y los monómeros se describen adicionalmente en la patente US-4.983.662 en la columna 13 línea 59 hasta la columna 15, línea 10. El mecanismo de reacción de condensación para crear un resto o restos cetona o aldehído de peso molecular superior incluiría comenzar con cetonas o aldehídos de bajo peso molecular tales como a) dihidroxiacetona que reacciona con un mono o poliisocianato, b) hacer reaccionar ácido levulínico con diol o poliol y condensar para formar cetona hidroxil funcional acoplada opcionalmente con di o poliisocianato, o c) ácido levulínico (ácido 4-oxopentanoico) que reacciona con un
- 45 bisfenol A epoxidado. Se muestra otra reacción de adición de Michael en el Ejemplo 2 de la patente US-4.983.662 donde dietanolamina y diacetonaacrilamida se hacen reaccionar en NMP para formar un diol con función carbonilo. El formaldehído no está incluido en los reactivos de cetona y/o aldehído porque las reacciones entre la hidrazina y el formaldehído son diferentes de las de otros aldehídos y cetonas y, deseablemente, en algunas realizaciones, la dispersión acuosa de poliuretano está exenta de productos de reacción de formaldehído e hidrazina. La molécula funcional de cetona puede contener una funcionalidad de autorreticulación secundaria tal como un grupo de ácido graso insaturado antioxidante derivado de aceites tales como aceite de linaza, soja, tung, tall oil, girasol y cártamo.

- 50 En una realización de la invención, una resina epoxi tal como una resina terminada en diglicidiléter se hace reaccionar con un ácido carboxílico orgánico como se muestra en el esquema de reacción siguiente. La reacción ocurre cuando los grupos epoxi se esterifican mediante una reacción de apertura de anillo. El ácido levulínico podría sustituirse por uno o más de los ácidos orgánicos para formar oligómeros epoxi mono o policetónicos. El producto resultante contiene grupos hidroxilo formados a partir de la apertura del anillo del resto oxirano. Estos grupos hidroxilo contienen átomos de hidrógeno activos y son co-reactivos con los grupos isocianato contenidos en el compuesto de poliisocianato durante la formación del prepolímero y permiten que la cetona colgante se polimerice
- 60 en la cadena principal del prepolímero. En el esquema, R'C(O)OH representa cualquier grupo orgánico funcional cetona/aldehído. En un aspecto de la invención, el ácido orgánico es ácido levulínico.



en la que t representa el grado de polimerización. En un aspecto de la invención t es un número entero de 0 a 18.

- 5 A modo de ejemplo, el alcohol polihídrico se puede seleccionar entre fenoles polihídricos, dioles alifáticos, dioles cicloalifáticos, poliéter polioles, ácidos dicarboxílicos alifáticos, obtenidos haciendo reaccionar el alcohol polihídrico con una epihalohidrina, por ejemplo, epiclorohidrina.

- 10 Los fenoles polihídricos incluyen, pero sin limitación, bisfenol A (p,p'-dihidroxi-difenilpropano), resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-dihidroxibifenilo y resinas novolaca que contienen más de dos restos fenólicos unidos a través de puentes de metileno. Las resinas epoxi derivadas de bisfenol A están comercializadas con la marca comercial Epon® de Resolution Performance Products LLC, Houston, Tx.

- 15 Cuando las composiciones de la invención incorporan un compuesto o compuestos de policarbonilo no vinílico no poliuretánico y/u compuestos de policarbonilo de uretano oligoméricos, el nivel de tal compuesto o compuestos de policarbonilo es deseablemente para proporcionar un intervalo de 0,05 a 20 moles de grupos carbonilo por mol de grupos hidrazina (o hidrazona) presentes, más deseablemente de 0,1 a 10 moles por mol; y preferiblemente de 0,9 a 1,5 moles por mol. Ejemplos de compuestos de policarbonilo adecuados son di- o poli-cetonas, di- o poli-aldehídos y aldehído-cetonas tales como glioxal, 2,5-hexanodiona, dialdehído glutárico, dialdehído succínico, acetil acetona, acetoniil acetona y acetona éster del ácido dicarboxílico.

- 20 La proporción de grupos funcionales carbonilo en el polímero polimerizado por radicales libres (si está presente) es preferiblemente de 3 a 200 miliequivalentes por 100 g de polímero (más preferiblemente de 6 a 100 miliequivalentes por 100 g de polímero).

25 **Moléculas/oligómeros (restos) con función hidrazina**

- El resto con función hidrazina preferido se refiere a una molécula u oligómeros de bajo peso molecular que tienen uno o más grupos hidrazina o hidrazona. Por grupo con función hidrazina se entiende el grupo funcional de fórmula -NHNH₂. Un grupo funcional hidrazona es un grupo derivado de dicho grupo hidrazina por reacción con una monocetona o monoaldehído que contiene al menos 2 átomos de carbono. Los restos con función hidrazina también pueden ser dihidrazidas y otras polihidrazidas, tal como se expresa a continuación, en el sentido de que estas moléculas tienen el grupo -NHNH₂ especificado.

- 35 Mientras que la propia hidrazina (H₂N-NH₂) a concentraciones elevadas presenta problemas en lo que se refiere a la exposición de los trabajadores, las moléculas que contienen hidrazida (-NHNH₂) representan un problema menor en cuanto a exposición y ofrecen la oportunidad de construir moléculas/oligómeros/polímeros de peso molecular y/o reticulación después de la coagulación/formación de película de la dispersión de poliuretano a temperatura ambiente o próxima a esta. Las aminas volátiles pueden desempeñar un papel significativo en las reacciones que utilizan restos con función hidrazina ya que las aminas se pueden usar en dispersiones de poliuretano para ajustar el pH al lado básico antes de la coalescencia y permitir que el pH cambie al lado ácido a medida que el agua y las aminas volátiles se evaporan. Este cambio de pH y la evaporación del agua promueven la reacción de grupos hidrazina con grupos cetona o aldehído disponibles (proporcionando acumulación de peso molecular y/o reticulación).

- 45 Los restos con función hidrazina se pueden preparar a partir de restos que contienen hidrazina/hidrazida de menor peso molecular o se pueden preparar haciendo reaccionar hidrazina (H₂N-NH₂) con a) ácidos mono o policarboxílicos, b) cetonas, o c) aldehídos. Tal reacción sería la reacción de dos moles de hidrazina con ácido adípico para formar la dihidrazida del ácido adípico. La patente US-4.983.662 establece en la columna 17, línea 44, hasta la columna 18, línea 42, otros restos con función hidrazina y su fuente o técnica de preparación. Los ejemplos de preparaciones y uso de resto o restos con función hidrazina se exponen en los Ejemplos 3, 4 y 5 de la misma

patente.

En otra alternativa, los restos con función hidrazina se pueden preparar a polimerizando monómeros que contienen vinilo para formar oligómeros o polímeros y luego funcionalizando dichos oligómeros o polímeros haciendo reaccionar grupos ácido, cetona o aldehído con hidrazina. Esto se explica más detalladamente en la patente US-4.983.662 en la columna 15, línea 11, columna 16, línea 49. En esta, se utilizan los grupos hidrazinolizables colgantes de la cadena para describir grupos que pueden convertirse antes o después de la polimerización en grupos hidrazina o hidrazona mediante reacción con hidrazina (H₂N-NH₂). En esta solicitud, el resto con función hidrazina preferiblemente incluye al menos un resto con función hidrazina no polimérico (es decir, menos de 2000 Dalton, más preferiblemente menos de 1000 Dalton de peso molecular promedio en número).

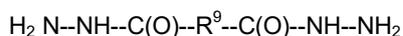
Pueden estar presentes polímeros poliméricos con función hidrazina y/o cetona y pueden reaccionar conjuntamente con los reactantes no poliméricos, aunque no se requieren las versiones poliméricas de los restos funcionales cetona e hidrazina.

Los grupos adecuados para hidrazinólisis son, por ejemplo, ácido, haluro de ácido y (especialmente) grupos éster. El polímero VII puede ser un homopolímero, pero más habitualmente es un copolímero de al menos dos monómeros. Los ejemplos de monómeros que proporcionan grupos hidrazinolizables colgantes de la cadena incluyen ácido crotonico, ácido alfa-cloracrílico y especialmente ácido acrílico, y cloruros de ácido o ésteres de los mismos, y también ácido metacrílico y cloruros de ácido o ésteres de los mismos. Se utilizan ventajosamente ésteres de ácido acrílico de alcoholes de bajo peso molecular, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo o ésteres de butilo secundarios. Como comonómeros adicionales (que no proporcionan grupos hidrazinolizables) que se pueden usar para formar restos con función hidrazina se pueden usar, por ejemplo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo o cloruro de vinilideno; compuestos vinil-arilo tales como estireno o estirenos sustituidos. También pueden usarse olefinas polimerizables, tales como isobutileno, butadieno o 2-clorobutadieno, o compuestos heterocíclicos que contienen al menos un grupo vinilo tal como las diversas vinilpiridinas.

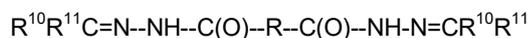
Cuando se requiere un polímero u oligómero vinílico que contiene hidrazona, los grupos hidrazina pueden convertirse en grupos hidrazona haciendo reaccionar el resto funcional hidrazina con una monocetona o monoaldehído saturado que contiene al menos dos átomos de carbono y preferiblemente con un punto de ebullición de 30 a 200 °C. Los ejemplos de tales compuestos incluyen, por ejemplo, cetonas o aldehídos alifáticos, tales como acetona, etil metil cetona, diisopropil cetona.

El polímero o polímeros de poliuretano y el resto funcional cetona y el resto funcional hidrazina de la composición de la invención se pueden unir mediante cualquier técnica adecuada.

Cuando las composiciones de la invención incorporan un compuesto o compuestos de polihidrazina (o polihidrazona) no vinílicos poliuretánicos y/o un compuesto o compuestos de polihidrazina (o polihidrazona) de uretano oligoméricos, el nivel de tal compuesto o compuestos de polihidrazina (o polihidrazona) en una realización es tal que se proporciona un intervalo de 0,05 a 20 moles de grupos hidrazina (o hidrazona) presentes por mol de grupos carbonilo presentes, en otra realización de 0,1 a 10 moles por mol, y en otra realización de 0,67 a 1,11 moles por mol. Ejemplos de tales compuestos de polihidrazina (o polihidrazona) adecuados incluyen bishidrazidas de ácido dicarboxílico de fórmula



y bis-hidrazonas de ácido dicarboxílico de fórmula.



en la que R⁹ es un enlace covalente o un grupo polialquileo (preferiblemente polimetileno) o alicíclico que tiene de 1 a 34 átomos de carbono o un anillo aromático divalente, y R¹⁰ y R¹¹ se seleccionan del grupo que consiste en H y grupos alquilo y alicíclicos (C₁ a C₆). Los ejemplos de dihidrazidas adecuadas incluyen dihidrazida de ácido oxálico, dihidrazida de ácido malónico, dihidrazida de ácido succínico, dihidrazida de ácido glutárico, dihidrazida de ácido adípico, bishidrazida de ácido ciclohexanodicarboxílico, bishidrazida de ácido azelaico y dihidrazida de ácido sebáico. Otros compuestos adecuados se establecen en la patente US-A-4.983.662 en la columna 18, línea 3 hasta la columna 18, línea 42.

Las composiciones de la invención pueden contener opcionalmente de 0,0002 a 0,02 moles por mol de grupo o grupos hidrazina de un ion de metal pesado. Este se puede añadir en forma de sales metálicas solubles en agua adecuadas, particularmente cloruros, sulfatos, complejos de hidrazida metálica y acetatos. Las sales solubles en agua de metales pesados adecuadas son, en particular, las de Cu, Zn, Fe, Cr, Mn, Pb, V, Co y Ni.

Fabricación de prepolímeros

Las dispersiones acuosas de las partículas de la composición de poliuretano se preparan de acuerdo con esta

invención formando una mezcla del prepolímero de poliuretano y dispersando después esta mezcla en medio acuoso.

5 Generalmente, la formación del prepolímero se realizará por polimerización en masa o en solución de los ingredientes del prepolímero. Por lo tanto, los ingredientes que forman el prepolímero, por ejemplo, el poliisocianato o poliisocianatos, el compuesto o los compuestos que contienen hidrógeno activo y el compuesto o los compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua se combinan para formar el prepolímero. En otra alternativa, las moléculas/oligómeros con funciones cetona pueden combinarse con el prepolímero en cualquier momento durante la formación del prepolímero, es decir, en cualquier momento durante la reacción de polimerización en masa/solución o posterior a la misma durante el proceso de formación de la dispersión. Las nanopartículas de la molécula o moléculas/oligómero u oligómeros con función cetona también se pueden combinar con el prepolímero después de completar sustancialmente o incluso completar totalmente la polimerización, si se desea.

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

20 En una realización, la molécula o moléculas/oligómero u oligómeros con función cetona deben combinarse con el prepolímero y/o sus reactantes de manera que se forme una combinación o mezcla, preferiblemente una mezcla íntima, de la masa del prepolímero y la molécula o moléculas/oligómero u oligómeros con función cetona cuando la mezcla se dispersa en agua. En otra realización, la molécula o moléculas/oligómero u oligómeros con función cetona se pueden añadir por separado a la dispersión.

25 **Dispersión en un medio acuoso**

Una vez que se forma la mezcla de prepolímero de poliuretano, esta se dispersa en un medio acuoso para formar una dispersión de la mezcla. Si la molécula o moléculas/oligómero u oligómeros con función cetona se combinan con el prepolímero mientras está en forma de una masa oleófila continua en lugar de partículas discretas o gotitas en agua, las partículas dispersas que se forman se componen de una mezcla íntima de la molécula o moléculas/oligómero u oligómeros con función cetona y el prepolímero.

35 La dispersión del prepolímero en medio acuoso se puede realizar mediante cualquier técnica convencional, de la misma manera en que otros prepolímeros de poliuretano preparados mediante polimerización en masa o en solución se dispersan en agua. Normalmente, esto se hará combinando la mezcla de prepolímero con agua y mezclando. Cuando se emplea polimerización con disolvente, el disolvente y otros componentes volátiles pueden destilarse opcionalmente de la dispersión final, si se desea. El extendedor de cadena y/o el resto con función hidrazina para reaccionar con el grupo cetona se pueden añadir en esta etapa o más adelante.

40 En una realización de la invención, cuando el prepolímero incluye suficiente compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua para formar una dispersión estable sin emulsionantes (tensioactivos) añadidos, la dispersión puede prepararse sin tales compuestos, es decir, sustancialmente exenta de tensioactivos, si se desea. La ventaja de este enfoque es que los revestimientos u otros productos fabricados a partir del poliuretano exhiben menos sensibilidad al agua, mejor formación de película, menos formación de espuma y menor crecimiento de moho, bacterias, etc.

Neutralización del prepolímero

50 En aquellos casos en los que el prepolímero incluye compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua que producen grupos carboxilo colgantes, estos grupos carboxilo pueden convertirse en aniones carboxilato para potenciar la dispersabilidad en agua del prepolímero.

55 Los agentes neutralizantes adecuados para este fin incluyen aminas terciarias, hidróxidos metálicos, hidróxido de amonio, fosfinas y otros agentes bien conocidos por los expertos en la materia. Se prefieren aminas terciarias e hidróxido de amonio, tales como trietilamina (TEA), dimetil etanolamina (DMEA), N-metilmorfolina, y similares, y mezclas de los mismos. Se reconoce que las aminas primarias o secundarias pueden usarse en lugar de las aminas terciarias, si están suficientemente impedidas para evitar interferir con el proceso de extensión de la cadena.

Extensión de la cadena

60 Las dispersiones de la composición de poliuretano en agua producidas como se describió anteriormente se pueden usar tal cual, si se desea. En otra alternativa, puede extenderse la cadena para convertir los prepolímeros en las partículas compuestas en poliuretanos más complejos.

65 Como un extendedor de cadena, es adecuado al menos uno de agua, poliamina inorgánica u orgánica que tiene un promedio de aproximadamente 2 o más grupos amina primaria y/o secundaria, polioles con funciones amina, ureas

o combinaciones de los mismos para uso en esta invención. Las aminas orgánicas adecuadas para uso como un extendedor de cadena incluyen dietilentriamina (DETA), etilendiamina (EDA), meta-xililendiamina (MXDA), aminoetilanolamina (AEEA), 2-metilpentano diamina y mezclas de las mismas. También son adecuados para la práctica en esta invención la propilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina, ciclohexilendiamina, fenilendiamina, tolilendiamina, 3,3-diclorobenzideno, 4,4'-metilen-bis-(2-cloroanilina), 3,3-dicloro-4,4-diaminodifenilmetano, aminas primarias y/o secundarias sulfonadas y mezclas de las mismas. Las aminas inorgánicas adecuadas incluyen hidrazina, hidrazinas sustituidas, y productos de reacción de hidrazina, y similares, y mezclas de los mismos. Las ureas adecuadas incluyen urea y sus derivados, y mezclas de los mismos. La más preferida es hidrazina o hidrazina combinada con otros extendedores, preferiblemente solubles en agua tales como etilendiamina y lo más preferiblemente se usa como una solución en agua. La cantidad de extensor de la cadena, que se puede añadir antes o después de la dispersión, generalmente varía de 0,5 a 1,1 equivalentes en base a los equivalentes disponibles de isocianato.

Ingredientes y características adicionales

Los prepolímeros de poliuretano, los productos de poliuretanos producidos a partir de los mismos, y las dispersiones acuosas de la composición de prepolímero acuosa de la presente invención como se describió anteriormente pueden prepararse con diversos ingredientes y características adicionales de acuerdo con la tecnología de poliuretano conocida. Ejemplos incluyen:

(i) Ramificación de polímeros

La ramificación del producto polimérico último, así como del prepolímero, se puede lograr para facilitar la resistencia a la tracción y mejorar la resistencia al deslizamiento, es decir, la recuperación a la de su longitud original o próxima a la misma después del estiramiento. En este sentido, véase Solicitud de patente publicada de Estados Unidos N.º 2003195293.

(ii) Compuestos monofuncionales que contienen hidrógeno activo

Los prepolímeros de esta invención también pueden prepararse con compuestos monofuncionales que contienen hidrógeno activo para potenciar la dispersabilidad del prepolímero en medio acuoso e impartir otras propiedades útiles, por ejemplo, capacidad de reticulación, así como para ajustar la morfología y la reología del polímero cuando se recubre sobre un sustrato, como también se describe en la Solicitud de patente publicada de Estados Unidos N.º 2003195293 antes mencionada.

(iii) Plastificantes

Los prepolímeros de poliuretano y los productos de poliuretano últimos de esta invención se pueden preparar en presencia de un plastificante. El plastificante se puede añadir en cualquier momento durante la preparación o dispersión del prepolímero o al poliuretano durante o después de su fabricación. Los plastificantes bien conocidos en la técnica se pueden seleccionar para su uso en esta invención de acuerdo con parámetros tales como la compatibilidad con el poliuretano particular y las propiedades deseadas de la composición final. Ver, por ejemplo, el documento WO 02/08327 A1, así como también lo mencionado anteriormente en la Solicitud de patente publicada de Estados Unidos N.º 2003195293 antes mencionada.

(iv) Otros aditivos para la preparación de dispersiones

Se pueden usar otros aditivos bien conocidos por los expertos en la materia para facilitar la preparación de las dispersiones de esta invención. Dichos aditivos incluyen estabilizantes, antiespumantes, antioxidantes (por ejemplo, Irganox 1010), absorbentes UV, carbodiimidas, activadores, agentes de curado, estabilizantes tales como carbodiimida, colorantes, pigmentos, agentes neutralizantes, espesantes, plastificantes no reactivos y reactivos, agentes coalescentes tales como di(propilenglicol) metil éter (DPM), ceras, agentes de deslizamiento y liberación, agentes antimicrobianos, tensioactivos tales como Pluronic™ F68-LF e IGEPAL™ CO630 y tensioactivos de silicona, metales, coalescentes, sales, aditivos ignífugos (por ejemplo, óxido de antimonio y antiozonantes).

Opcionalmente pueden añadirse según sea apropiado antes y/o durante el procesamiento de las dispersiones de esta invención en productos terminados, como es bien conocido por los expertos en la materia. Los aditivos también se pueden usar según sea apropiado para fabricar artículos o para tratar otros productos (por ejemplo, por impregnación, saturación, pulverización o revestimiento).

Las dispersiones de esta invención tienen generalmente un contenido de sólidos totales de al menos 20 % en peso, preferiblemente al menos 25 % en peso % y más preferiblemente al menos 30 % en peso.

(v) Mezclas con otros polímeros y dispersiones de polímeros

Las dispersiones de esta invención se pueden combinar con polímeros comerciales y dispersiones poliméricas por métodos bien conocidos por los expertos en la materia. Dichos polímeros y dispersiones incluyen los descritos en la publicación WIPO WO 02/02657 A2, patente US-4.920.176, patente US-4.292.420, patente US-6.020.438, patente US-6.017.997 y un artículo de revisión de D. P. Tate y T. W. Bethea, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 2, pág. 537.

De forma similar, las dispersiones de esta invención pueden formarse dispersando la mezcla de prepolímero en una dispersión acuosa previamente formada de otro polímero o polímeros y/o nanopartículas. En otras palabras, el medio acuoso donde se dispersa la mezcla de prepolímero de acuerdo con la presente invención puede ser una dispersión acuosa previamente formada de otro polímero o polímeros incluyendo los fabricados mediante técnicas de polimerización en emulsión y suspensión y/o nanopartículas (o viceversa) donde se dispersaría otro uretano en la dispersión de uretano de la invención).

(vi) Híbridos con otros polímeros

Las dispersiones acuosas de esta invención también pueden usarse como polímeros de siembra para formar híbridos de poliuretanos con otros polímeros. Esto puede hacerse formando las dispersiones acuosas del compuesto de poliuretano de la manera descrita anteriormente y luego polimerizando monómeros adicionales mediante polimerización en emulsión o suspensión en presencia de estas dispersiones, es decir, mezclándose las dispersiones de la invención con los monómeros adicionales antes de que se complete la polimerización. Se pueden preparar híbridos de poliuretanos y compuestos acrílicos aprovechando este enfoque.

Otra forma más de fabricar polímeros híbridos de acuerdo con la presente invención es incluir monómeros etilénicamente insaturados en el sistema de reacción del prepolímero de poliuretano y hacer que estos monómeros se polimericen cuando o después de que el prepolímero se disperse en un medio acuoso. En este enfoque, los monómeros etilénicamente insaturados actúan como un diluyente durante la formación del prepolímero. En el medio acuoso, estos monómeros etilénicamente insaturados pueden polimerizarse por completo con o sin adición de monómeros. También se pueden preparar híbridos de poliuretanos y compuestos acrílicos aprovechando este enfoque.

(vii) Composiciones acuosas de poliuretano curables por energía

Ya se sabe que las composiciones acuosas de poliuretano e híbridas que se pueden curar mediante la aplicación de energía (radiación UV e IR y/o haces de electrones) se pueden obtener protegiendo el poliuretano con ésteres (met)acrílicos y otros monómeros etilénicamente insaturados. Esta tecnología se puede aplicar a esta invención para proporcionar revestimientos acuosos de poliuretano curables por energía.

Métodos alternativos de fabricación

Lo descrito anteriormente es una manera típica de poder preparar las dispersiones de la presente invención, es decir, formando una mezcla de prepolímeros en ausencia sustancial de agua y luego dispersando la mezcla en un medio acuoso mezclando. También se pueden usar otras formas conocidas de preparar dispersiones acuosas de poliuretano para preparar las dispersiones de esta invención. Ejemplos son

(i) Mezcla por cizallamiento

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

(ii) Proceso con acetona

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

(iii) Proceso de dispersión en estado fundido

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

(iv) Procesos de cetazina y cetimina.

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

(v) Polimerización de proceso continuo

Se forma un prepolímero terminado en isocianato. Este prepolímero se bombea a través de una cabeza o cabezas de mezcla de alto cizallamiento y se dispersa en agua y luego se extiende la cadena en dicho cabezal o cabezales de mezclado, o se dispersa y se extiende la cadena simultáneamente en dicho cabezal o cabezales de mezclado. Esto se lleva a cabo mediante múltiples corrientes que consisten en prepolímero (o prepolímero neutralizado), agente neutralizante opcional, agua y un extensor y/o tensioactivo de cadena opcional.

(vi) Proceso de alimentación inversa

El agua y el agente o agentes neutralizantes opcionales y/o la amina o aminas extendedoras se cargan en el prepolímero con agitación. El prepolímero puede neutralizarse antes de añadir agua y/o los extensores de la cadena de diamina.

Aplicaciones

La molécula o moléculas/oligómero u oligómeros con función cetona pueden impartir varias propiedades útiles a los polímeros, incluida una mejor formación de película debido a componentes de bajo peso molecular que mejoran el flujo, una mayor densidad de reticulación (mejorando la resistencia a los arañazos y al rayado, propiedades de barrera, propiedades ignífugas, resistencia química y a las manchas, mayor resistencia a la tracción, estabilidad UV, autoensamblaje, etc.

Las dispersiones acuosas de partículas compuestas de poliuretano de la presente invención, tanto en forma de prepolímero como de cadena extendida, se pueden usar para hacer revestimientos, adhesivos y películas para sustratos porosos y no porosos tales como papeles, materiales no tejidos, textiles, cuero, madera, hormigón, mampostería, metales con o sin imprimación, plásticos (por ejemplo, polipropileno, poliéster, poliuretano), cubiertas de edificios y otros materiales de construcción, fibra de vidrio, artículos poliméricos, equipos de protección personal (como indumentaria protectora de materiales peligrosos, incluidas máscaras faciales, ropa y guantes médicos, y equipo de protección contra incendios). Las aplicaciones incluyen papeles y telas no tejidas; materiales fibrosos; películas, láminas, materiales compuestos y otros artículos; tintas y aglutinantes para impresión; adhesivos para floccado y otros adhesivos; y productos para el cuidado personal tales como cuidado de la piel, cuidado del cabello y productos para el cuidado de las uñas; aplicaciones para el ganado y semillas. Una realización preferida es el uso como revestimiento interior o exterior resistente a los arañazos y al rayado, tal como revestimientos plásticos para vehículos y/o productos electrónicos de consumo y/o revestimientos para pisos de madera. Como composiciones de revestimiento, los consumidores o profesionales pueden aplicarlos mediante cualquier método convencional que incluya cepillado, inmersión, revestimiento de flujo y pulverización.

Cualquier material fibroso puede recubrirse, impregnarse o tratarse de otro modo con las composiciones de esta invención mediante métodos bien conocidos por los expertos en la materia, que incluyen alfombras, así como textiles utilizados en prendas de vestir, tapicería, carpas, toldos y similares. Los textiles adecuados incluyen telas, hilos y mezclas, ya sean tejidos, no tejidos o tricotados, y ya sean naturales, sintéticos o regenerados. Los ejemplos de textiles adecuados incluyen acetato de celulosa, acrílicos, lana, algodón, yute, lino, poliésteres, poliamidas y celulosa regenerada (Rayón).

Las composiciones de esta invención se pueden usar como adhesivos o para aumentar o complementar tipos de adhesivos bien conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, pueden conseguirse propiedades adhesivas particulares variando el tipo y la cantidad de isocianato o isocianatos, la cantidad y peso molecular del polioli o polioliol y la cantidad de unidades de cadena lateral de poli(óxido de alquileño).

Además, los principios de la presente invención se pueden aplicar a otras tecnologías para fabricar dispersiones acuosas de poliuretano. Por ejemplo, esta invención se puede aplicar a la técnica para fabricar dispersiones de poliuretano plastificadas descritas en la patente US-A- 6.576.702 mediante la adición de plastificantes a los prepolímeros de poliuretano descritos en esa patente antes de que se dispersen en medio acuoso. De forma similar, esta invención se puede aplicar a la técnica para fabricar dispersiones de poliuretano transpirables (es decir, dispersiones que forman capas de poliuretanos transpirables) descritas en la Solicitud de patente publicada de Estados Unidos N.º 2003195293, así como a la técnica para la fabricación de dispersiones de poliuretano de núcleo-cubierta descritas en la Solicitud de patente publicada de Estados Unidos N.º 20050004306.

65 **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar esta invención:

Ejemplo A; Síntesis de diol cetona:

- 5 Se preparó un diol con funcionalidad cetona combinando los elementos 1-3 de los ingredientes siguientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada de gas nitrógeno. Con agitación y bajo una atmósfera de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 100-103 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. La temperatura se elevó hasta 110-114 °C y se mantuvo así durante una hora adicional. Finalmente, la mezcla de reacción se elevó hasta 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante
10 dos horas o hasta que el índice de acidez fuese <1,0 (mg/g). El material final tenía un ligero color ámbar y una viscosidad de ~ 2200 mPa·s (cps) a 70 °C.

N.º artículo	Material	Partes
1	Bisfenol A diglicidil éter (Epon 828)	331,4
2	Ácido levulínico	202,1
3	Trifenilfosfina (TPP)	4,0

Ejemplo 1; PUD con función cetona: (no según la invención)

- 15 Se preparó un prepolímero combinando los artículos 1-5 de los ingredientes siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada de gas. La reacción siguiente se realizó bajo una corriente de nitrógeno seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 86-89 °C y se mantuvo durante 30 minutos. A continuación, se añadió el artículo 6 y la
20 temperatura se mantuvo entre 86 °C y 89 °C durante 2 horas o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico indicado por la titulación de una pequeña muestra.

N.º artículo	Material	Partes
1	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 37,0)	823,2
2	Diol con función cetona (del ejemplo A, índice OH = 184,2)	411,6
3	Ácido dimetilolpropiónico	101,4
4	N-metilpirrolidona	391,0
5	Di-ciclohexilmetano di-isocianato	892,6
6	Dabco T-9 (Octoato estanoso)	0,3

- 25 Se preparó una dispersión de poliuretano neutralizando el prepolímero anterior con 85,5 partes de trietilamina a 65 °C - 70 °C y dispersando el prepolímero neutralizado en agua que tenía una temperatura inicial de ~20 - 22 °C mientras se mantenía la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con una cantidad apropiada (generalmente de 0,85 a 0,92 equivalentes de grupos reactivos con aminas por equivalente de NCO) de hidrato de hidrazina (contenido de hidrazina del 35 %) después de dispersar el prepolímero.
30 Después de permitir que la hidrazina reaccione, se añadieron 94,2 partes de dihidrazida adípica en 533,6 partes de agua tibia (40 -50 °C) para dar una dispersión de poliuretano con 35,1 % de sólidos con bajo sedimento, una viscosidad de 40 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,8.

Ejemplo 2; PUD con función cetona: (no según la invención)

- 35 Este ejemplo demuestra cómo podría prepararse un híbrido uretano-acrílico exento de NMP usando materia prima similar a la empleada en el ejemplo 1. Se preparó un prepolímero combinando los artículos 1-7 de los ingredientes siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, agitador superior y entrada de gas. La reacción siguiente se realizó bajo una corriente de aire seco introducida a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 86-89 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Luego se
40 añadió el elemento 8 y la temperatura se mantuvo a 86-89 °C durante 2 horas o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico como se indica mediante la titulación de una muestra pequeña.

N.º artículo	Material	Partes
1	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 37,0)	748,7
2	Diol con función cetona (del ejemplo A, índice OH = 184,2)	374,4
3	Ácido dimetilolbutanoico	102,0
4	Metacrilato de metilo	559,7
5	Acrilato de butilo	139,9
6	BHT	0,8
7	Di-ciclohexilmetano di-isocianato	692,9
8	Dabco T-9 (Octoato estanoso)	0,3

Se preparó una dispersión de poliuretano neutralizando el prepolímero anterior con 36,7 partes de trietilamina a 65 °C-70 °C y dispersando el prepolímero neutralizado en agua mientras se mantenía la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con una cantidad apropiada de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina) después de que el prepolímero se dispersase. Después de permitir aproximadamente 30 minutos para la extensión de la cadena, la temperatura de la dispersión se ajustó a 33-35 °C y 3 partes de una solución al 1 % de complejo Fe-EDTA, 40 partes de peróxido de hidrógeno terc-butílico al 3,5 % y 55 partes de ácido eritórbito acuoso al 2,0 % neutralizado con trietilamina. Se produjo una exotermia que indica el inicio y la polimerización del monómero acrílico presente. A esta dispersión se añadió dihidrazida adípica (ADH) para permitir la autorreticulación entre los grupos carbonilo/cetona incorporados en el polímero a través del diol funcional de carbonilo/cetona. Esto dio como resultado una dispersión de poliuretano con 35,8 % de sólidos con bajo sedimento, una viscosidad de 25 mPa.s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,6.

Ejemplo B; Síntesis de oligómeros de poli-cetona

Se preparó un oligómero con funcionalidad policetona combinando los artículos 1-3 de los ingredientes siguientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada de gas nitrógeno. Con agitación y bajo una atmósfera de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 100-103 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. La temperatura se elevó hasta 110-114 °C y se mantuvo durante una hora adicional. Finalmente, la mezcla de reacción se elevó hasta 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas o hasta que el índice de acidez fuera <1,0 (mg/g). En este momento, se añadió el artículo 4, seguido de la adición del artículo 5 a 90-94 °C. La temperatura se elevó de nuevo hasta 116-120 °C y se mantuvo hasta que el NCO titulado para el producto resultante fue <0,1 % (o esencialmente cero). El material final tenía un ligero color ámbar y una viscosidad de ~ 5.100 cps a 70 °C.

N.º artículo	Material	Partes
1	Bisfenol A diglicidil éter (Epon 828)	331,4
2	Ácido levulínico	202,1
3	Trifenilfosfina (TPP)	4,0
4	Benzoato de bencilo	152,6
5	1,6-Hexo diisocianato	73,2

Ejemplo 3; Oligómero policetona y PUD:

El objetivo de este ejemplo fue preparar una dispersión con un contenido de "segmento duro" similar y una cantidad de material funcional de cetona (equivalentes de cetona) como los contenidos en el "Ejemplo 1". Se preparó un prepolímero combinando los artículos 1-5 de los ingredientes siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada de gas. La reacción siguiente se realizó bajo una corriente de nitrógeno seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 86-89 °C y se mantuvo durante 30 minutos. A continuación, se añadió el artículo 6 y la temperatura se mantuvo entre 86 °C y 89 °C durante 2 horas o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico indicado por la titulación de una pequeña muestra. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo hasta 60-64 °C y el artículo 7 se añadió y se homogeneizó en el prepolímero para neutralizar (ionizar) el prepolímero. Después, se añadió el artículo 8 y se homogeneizó en el prepolímero a 60-64 °C.

N.º artículo	Material	Partes
1	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 37,0)	131,1
2	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 225,0)	66,5
3	Ácido dimetilolpropiónico	21,5
4	N-metilpirrolidona	87
5	Di-ciclohexilmetano di-isocianato	176,9
6	Dabco T-9 (Octoato estanoso)	0,1
7	Trietilamina	20,2
8	Oligómero de policetona (del ejemplo B)	147,8

El prepolímero neutralizado resultante se dispersó en agua que tenía una temperatura inicial de ~20-22 °C mientras se mantenía la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con hidrato de hidrazina (contenido de hidrazina 35 %) después de dispersar el prepolímero. A la dispersión resultante (después de que no se observó NCO detectable mediante FTIR) se añadieron 21,8 partes de dihidrazida adípica en 123,6 partes de agua tibia (40-50 °C) para dar una dispersión de poliuretano con 36,5 % de sólidos con bajo sedimento, una viscosidad de 60 mPa.s (cps) (a 25 °C) a un pH de 8,2.

Ejemplo 4; Oligómero policetona con PUD con funcionalidad cetona

El objetivo de este ejemplo fue preparar una dispersión con un contenido de "segmento duro" similar y una cantidad de material funcional de cetona (equivalentes de cetona) como los contenidos en el "Ejemplo 1". Se preparó un prepolímero combinando los artículos 1-6 de los ingredientes siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada de gas. La reacción siguiente se realizó bajo una corriente de aire seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 86-89 °C y se mantuvo durante 30 minutos. A continuación, se añadió el artículo 7 y la temperatura se mantuvo entre 86 °C y 89 °C durante 2 horas o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico indicado por la titulación de una pequeña muestra. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo hasta 60-64 °C y el artículo 8 se añadió y se homogeneizó en el prepolímero para neutralizar (ionizar) el prepolímero. Después, se añadió el artículo 9 y se homogeneizó en el prepolímero a 60-64 °C (a cuya temperatura no se esperaría que los hidroxilos secundarios en el oligómero mostraran una reacción significativa).

N.º artículo	Material	Partes
1	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 37,0)	163,1
2	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 225,0)	40,7
3	Cetona diol (del ejemplo A)	43,7
4	Ácido dimetilolpropiónico	21,5
5	N-metilpirrolidona	82,5
6	Di-ciclohexilmetano di-isocianato	155
7	Dabco T-9 (Octoato estanoso)	0,1
8	Trietilamina	19,4
9	Oligómero de policetona (del ejemplo B)	54,6

Se preparó una dispersión de poliuretano dispersando el prepolímero neutralizado en agua mientras se mantenía la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C (temperatura inicial del agua ~21 °C). El prepolímero dispersado se extendió con 0,6 equivalentes (frente al contenido de NCO) de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina) seguido poco después por la adición de 0,32 equivalentes (frente al contenido de NCO) de etilendiamina (como una solución al 25 % en agua) después de dispersar el prepolímero. A esta dispersión (después de que no se observó NCO detectable mediante FTIR) se añade dihidrazida adípica (ADH) para permitir la autorreticulación entre grupos carbonilo/cetona. Esto dio como resultado una dispersión de poliuretano con un 37,2 % de sólidos con bajo sedimento, una viscosidad de 20 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 8,0.

Ejemplo C; Síntesis de oligómeros policetona

Se preparó un oligómero funcionalizado con policetona combinando los artículos 1-3 de los ingredientes siguientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada de gas nitrógeno. Con agitación y bajo una atmósfera de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 100-103 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. La temperatura se elevó a continuación hasta 110-114 °C y se mantuvo durante una hora adicional. Finalmente, la mezcla de reacción se elevó hasta 121-125 °C y se mantuvo a esta temperatura durante dos horas o hasta que el índice de acidez fuera <1,0 (mg/g). En este momento se añadieron los artículos 4, 5 y 6, seguido por la adición del artículo 5 a 85-89 °C. La temperatura se elevó de nuevo hasta 110-114 °C y se mantuvo allí hasta que el NCO titulado para el producto resultante fue <0,1 % (o esencialmente cero). El isocianato residual también se rastreó mediante FTIR donde el pico de NCO se mostraría a 2160 cm⁻¹ y se determinó que era insignificante. El material final tenía un ligero color ámbar y una viscosidad de ~ 1,600 mPa·s (cps) a 70 °C.

N.º artículo	Material	Partes
1	Bisfenol A diglicidil éter (Epon 828)	331,4
2	Ácido levulínico	202,1
3	Trifenilfosfina (TPP)	4
4	Benzoato de bencilo	158,6
5	N-metilpirrolidona	88,1
6	Ácido metanosulfónico	1,5
7	Isoforona diisocianato	96,7

Ejemplo 5; PUD con funcionalidad cetona con oligómero policetona

Este ejemplo utiliza un proceso alternativo frente al descrito en el "Ejemplo 4". Se preparó un prepolímero combinando los artículos 1-5 de los ingredientes siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada de gas. La reacción siguiente se realizó bajo una corriente de aire seco introducida a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta

115-120 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 140 minutos o hasta que se alcanzó el NCO teórico para esta etapa de la reacción, como se indica mediante la titulación de una muestra pequeña. A continuación, se añadió el elemento 6 y la temperatura se mantuvo entre 86 °C y 89 °C durante 1 hora adicional o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico indicado por la titulación de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo a 58-61 °C y el artículo 7 se añadió y se homogeneizó en el prepolímero (a cuya temperatura no se esperaba que los hidroxilos secundarios en el diol mostraran una reacción significativa, particularmente dada la temperatura y tiempo requeridos para completar la primera etapa de la reacción). Posteriormente, se añadió el artículo 8 y se homogeneizó en el prepolímero a 58-61 °C para neutralizar (ionizar) el prepolímero.

N.º artículo	Material	Partes
1	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 37,0)	163,1
2	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 225,0)	40,7
3	Cetona diol (del ejemplo A)	43,7
4	N-metilpirrolidona	82,5
5	Di-ciclohexilmetano di-isocianato	155
6	Ácido dimetilolpropiónico	21,5
7	Oligómero de policetona (del ejemplo C)	54,6
8	Trietilamina	19,4

Se preparó una dispersión de poliuretano dispersando el prepolímero neutralizado en agua mientras se mantenía la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C (temperatura inicial del agua ~21 °C). El prepolímero dispersado se extendió con hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina) después de dispersar el prepolímero. A esta dispersión (después de que no se observó NCO detectable a través de FTIR) se añaden 17,6 partes de dihidrazida de ácido adípico (ADH) en 100 partes de agua tibia para permitir la autorreticulación entre grupos carbonilo/cetona. Esto dio como resultado una dispersión de poliuretano con un contenido de 35,8 % de sólidos con bajo sedimento, una viscosidad de 65 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7,6.

20 Ejemplo 6; Oligómero de policetona y PUD

Se preparó un prepolímero combinando los artículos 1-5 de los ingredientes siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada de gas. La reacción siguiente se realizó bajo una corriente de nitrógeno seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 86-89 °C y se mantuvo durante 2,5 horas o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico como se indica mediante la valoración de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo a 58-61 °C y el elemento 6 se añadió y se homogeneizó en el prepolímero. Después, se añadió el artículo 7 y se homogeneizó en el prepolímero a 58-61 °C para neutralizar (ionizar) el prepolímero.

N.º artículo	Material	Partes
1	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 37,0)	268,0
2	Trimetilol propano	12,0
3	Ácido dimetilolpropiónico	53,8
4	N-metilpirrolidona	211,4
5	Di-ciclohexilmetano di-isocianato	326,8
6	Oligómero de policetona (del ejemplo C)	185,0
7	Trietilamina	40,5

El prepolímero neutralizado resultante se dispersó en agua que tenía una temperatura inicial de ~20-22 °C mientras se mantenía la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con 0,8 equivalentes (frente al contenido de NCO) de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina) seguido de la adición de 0,12 equivalentes (frente al contenido de NCO) de etilendiamina (como una solución al 25 % en agua). A la dispersión resultante (después de que no se observó NCO detectable mediante FTIR) se añadieron 25,8 partes de dihidrazida de ácido adípico en 146,1 partes de agua tibia (40-50 °C) para dar una dispersión de poliuretano con un contenido de 36,5 % de sólidos con bajo sedimento, una viscosidad de 60 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 8,2. La dispersión que contenía ADH dio revestimientos que exhibieron excelente resistencia a los arañazos y resistencia a las marcas negras del calzado después de 1 día a temperatura ambiente frente a revestimientos de la misma dispersión polimérica sin ningún ADH que pueda clasificarse como deficiente en términos de resistencia a la abrasión y a los rasguños.

Ejemplo D; Síntesis de oligómeros poli-cetona

La reacción se realizó en dos etapas. En la primera etapa de la reacción, se cargó un matraz de 4 bocas, provisto de un agitador, termómetro, trampa Dean Stark y un tubo de entrada de gas sumergido con 1340 g (10,0 moles) de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano (TMP) y 2320 g (20,0 mol) de ácido levulínico. El contenido se calentó lentamente bajo nitrógeno (0,47 l/min) a 45-50 °C para fundir el TMP. A la mezcla de reacción se añadieron 7,5 g de ácido butil-estanoico y con agitación continua se calentó hasta 140-150 °C. El agua de la reacción se destiló en una trampa Dean Stark. La temperatura de la mezcla de reacción se calentó gradualmente a 185-190 °C en 5,5 horas, se recogieron 362 g de agua. La mezcla de reacción se mantuvo a 180-190 °C durante una hora y se recogieron 6 g adicionales de agua.

El final de la primera etapa de la reacción generó un aceite de color paja claro en el matraz que tenía un índice de hidroxilo de 150 y un índice de acidez de 5,9. En la segunda etapa de la reacción, el matraz se cargó con 1077,3 g de KP-140 (fosfato de tri-(butilcelulosa). La temperatura del contenido del matraz se ajustó a 55-60 °C mientras se agitaba bajo una atmósfera de nitrógeno (0,235 l/min). A la mezcla de reacción se añadieron 1015,8 g (9,15 equivalentes, iguales a los combinados hidroxilo y equivalentes ácidos del producto de la primera etapa) de isoforona diisocianato a través de un embudo adicional durante 15-20 minutos. La temperatura de reacción aumentó hasta 90-95 °C debido a la reacción exotérmica. La mezcla de reacción se mantuvo a 90-95 °C durante 4,5-5 horas hasta que se consumió todo el diisocianato (IR: banda de NCO a 2265 cm⁻¹)

N.º artículo	Material	Partes
1ª Etapa de la reacción		
1	1,1,1-Tris(hidroximetil)propano	2320,0
2	Ácido levulínico	1340,0
3	Ácido butil estanoico	7,5
2ª Etapa de la reacción		
4	KP-140	1077,3
5	Isoforona diisocianato	1015,8

Ejemplo 7: Oligómero de policetona y PUD

Se preparó un prepolímero combinando los artículos 1-4 de los ingredientes siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada de gas. La reacción siguiente se realizó bajo una corriente de nitrógeno seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 86-89 °C y se mantuvo durante 2,5 horas o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico como se indica mediante la valoración de una muestra pequeña. A continuación, se añadió el elemento 5 y la temperatura se mantuvo entre 86 °C y 89 °C durante 1 hora adicional, o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico como se indica mediante la titulación de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo hasta 58-61 °C y el elemento 6 se añadió y se homogeneizó en el prepolímero. Posteriormente, se añadió el artículo 7 y se homogeneizó en el prepolímero para neutralizar (ionizar) el prepolímero (a una temperatura de prepolímero de 58-61 °C).

N.º artículo	Material	Partes
1	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 118,7)	216,9
2	Trimetilol propano	9,8
3	N-metilpirrolidona	119,2
4	Di-ciclohexilmetano di-isocianato	257,4
5	Ácido dimetilolpropiónico	22,1
6	Oligómero de policetona (del ejemplo D)	169,4
7	Trietilamina	23,3

El prepolímero neutralizado resultante se dispersó en agua que tenía una temperatura inicial de ~20-22 °C mientras se mantenía la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con 0,86 equivalentes (frente al contenido de NCO) de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina). A la dispersión resultante (después de que no se observó NCO detectable mediante FTIR) se añadieron 43,3 partes de dihidrazida de ácido adípico en 245,3 partes de agua tibia (40-50 °C) para dar una dispersión de poliuretano con un contenido de sólidos de 35,7 % con bajo sedimento, una viscosidad de 40 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 8,1. La dispersión que contenía ADH proporcionó revestimientos que exhibieron una excelente resistencia a los arañazos con uña y a las marcas del calzado después de 1 día a temperatura ambiente frente a revestimientos de la misma dispersión de polímero sin nada de ADH.

Ejemplo E; Síntesis comparativa de cetona diol:

Este es un ejemplo comparativo de una cetona diol utilizado para preparar una PUD de la patente US-4.983,662

ejemplo 4. El diol se preparó a partir de la siguiente mezcla como se describe en la patente US-4-983.662, Ejemplo 4 (mezcla calentada durante 7 horas a 85 °C en una atmósfera de nitrógeno). La mezcla resultante se colocó en un recipiente sellado en un horno a 70 °C para ser utilizado al día siguiente para preparar la PUD en el ejemplo 8. El producto tal como se describe en la patente US-4.983.662, ejemplo 4 contiene un grupo cetona colgante del diol, así como un grupo amida (de la diacetona acrilamida) y una amina terciaria (formada a partir de la reacción de dietanolamina con el grupo insaturado sobre la diacetonaacrilamida).

N.º artículo	Material	Partes
1	Dietanolamina	167,9
2	Diacetona acrilamida	104,2
3	N-metilpirrolidona	167,9

Ejemplo 8; PUD autorreticulante comparativa: (no según la invención)

Se preparó una PUD autorreticulante comparativa usando el diol del Ejemplo E y el procedimiento y la composición descritos a continuación. Se preparó un prepolímero combinando los artículos 1-4 de los ingredientes siguientes a 60 °C en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada de gas. La reacción siguiente se realizó bajo una corriente de nitrógeno seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 85-88 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Luego se añadió el artículo 5 y se mantuvo la temperatura a 85-88 °C durante 0,5 horas adicionales, luego se añadió el elemento 6 y se mantuvo durante 1 hora adicional o hasta que se alcanzó el NCO teórico según indicaba la titulación de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo a 58-61 °C y el artículo 7 se añadió y se homogeneizó en el prepolímero para neutralizar (ionizar) el prepolímero.

N.º artículo	Material	Partes
1	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 34,6)	140,3
2	Cetona diol del Ejemplo E	92,4
3	N-metilpirrolidona	83
4	Di-ciclohexilmetano di-isocianato	301,7
5	Ácido dimetilolpropiónico	25,6
6	Dabco T-9 (Octoato estanoso)	0,1
7	Trietilamina	10,8

El prepolímero neutralizado resultante se dispersó en agua que contenía 10,8 partes de trietilamina (trietilamina dividida entre prepolímero y agua tal como se utiliza en la patente US-4.983.662, ejemplo 8) y que tiene una temperatura inicial de ~20-22 °C mientras se mantiene la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con 0,92 equivalentes (frente al contenido de NCO) de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina). La dispersión resultante tiene un 37,7 % de sólidos, una viscosidad de 110 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 8,1. Por cada 100 partes de la dispersión, se obtuvieron 10,35 partes de una solución acuosa de dihidrazida adípica al 15 % para obtener un sistema autorreticulante utilizado para la evaluación del rendimiento.

Ejemplo 9; PUD autorreticulante: (no según la invención)

Se preparó una PUD autorreticulante usando el diol del Ejemplo A y con un contenido de cetona similar al del Ejemplo 8 usando el procedimiento y la composición descritos a continuación. Se preparó un prepolímero combinando los artículos 1-4 de los ingredientes siguientes a 60 °C con un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y una entrada de gas. La reacción siguiente se realizó bajo una corriente de nitrógeno seco introducido a través de la entrada de gas en el reactor. La temperatura de la mezcla de reacción se elevó hasta 85 °C-88 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Luego se añadió el elemento 5 y la temperatura se mantuvo a 85-88 °C durante 0,5 horas adicionales, luego se añadió el elemento 6 y se mantuvo durante 1 hora adicional o hasta que se alcanzó el % de NCO teórico según lo indicado por la titulación de una muestra pequeña. Cuando el prepolímero alcanzó el NCO teórico, la temperatura del prepolímero se redujo a 58-61 °C y el elemento 7 se añadió y se homogeneizó en el prepolímero para neutralizar (ionizar) el prepolímero.

N.º artículo	Material	Partes
1	Poliéster a partir de hexanodiol, ácido adípico y ácido isoftálico (índice OH = 34,6)	244,6
2	Cetona diol del Ejemplo A	122,6
3	N-metilpirrolidona	164,8
4	Di-ciclohexilmetano di-isocianato	262,2
5	Ácido dimetilolpropiónico	30,1
6	Dabco T-9 (Octoato estanoso)	0,1

N.º artículo	Material	Partes
7	Trietilamina	25,4

El prepolímero neutralizado resultante se dispersó en agua que tenía una temperatura inicial de ~20-22 °C mientras se mantenía la temperatura del agua/dispersión por debajo de 28 °C. El prepolímero dispersado se extendió con 0,92 equivalentes (frente al contenido de NCO) de hidrato de hidrazina (35 % de contenido de hidrazina). La dispersión resultante tiene 36,2 % de sólidos, una viscosidad de 40 mPa·s (cps) (a 25 °C) a un pH de 7.9. Por cada 100 partes de la dispersión, se obtuvieron 10,0 partes de una solución acuosa de dihidrazida adípica al 15 % para obtener un sistema autorreticulante utilizado para la evaluación del rendimiento.

Las dispersiones poliméricas del Ejemplo 8 y 9 se formularon de manera similar con el codisolvente añadido butil carbitol (Dowanol DB) para asegurar una buena formación de la película y con niveles similares de ADH (0,8 equivalentes ADH por equivalente de cetona). La tabla a continuación resume los resultados encontrados. A pesar del hecho de que el Ejemplo 8 tiene un segmento más duro global y una mayor cantidad de grupos de enlace de hidrógeno fuertemente asociativos que incluyen los de la amida en el diol, no funcionó tan bien como en el Ejemplo 9. Se hizo la prueba de resistencia a los arañazos con la uña de los revestimientos estirados 127 µm en húmedo sobre papel Laneta negro y se dejó curar durante un tiempo dado y luego se golpeó con toda la fuerza con la uña; la calificación se basó en 10 = perfecto y 0 = daños importantes. Las marcas del calzado se probaron cubriendo tableros de arce con 3 capas, y dejando 2 horas de tiempo de secado entre capas y permitiendo que los revestimientos curen durante un tiempo dado antes de golpear los revestimientos con un objeto de goma dura con una fuerza controlable y constante; después de tratar de limpiar cualquier marca resultante con un paño seco, se asignó una calificación basada en 10 = sin marcas/raspado, 0 = marcado y raspado intenso. La resistencia química se probó cubriendo tableros de arce con 3 capas, permitiendo 2 horas de tiempo de secado entre capas y permitiendo que los revestimientos se curen durante un tiempo dado antes de la prueba; la prueba se realizó saturando una bola de algodón con la sustancia química para mantenerla sobre el revestimiento durante 1 hora a temperatura ambiente antes de retirarla, con una evaluación basada en 5 = excelente (sin efecto), 0 = fallo total (eliminación completa del revestimiento).

Prueba	Ejemplo 8 (formulado)	Ejemplo 9 (formulado)
Resistencia a los arañazos con la uña 24 h curado	8,00	9,00
Resistencia a los arañazos con la uña 168 h	8,00	10,00
Resistencia a las marcas del calzado 24 horas curado	8,0	9,0
Resistencia a las marcas del calzado 168 horas curado	8,0	10,0
Resistencia al agua del grifo	3,0	5,0
Windex	4,0	5,0
409	3,0	5,0
Etanol 50 % / Agua	4,0	4,0
IPA 70 % / Agua	4,0	4,0
NH ₄ OH 1,4 %	2,0	4,0
Total general para resistencia química	20,0	27,0

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa que comprende agua y partículas compuestas que están compuestas de
- 5 a) un polímero de uretano con un peso molecular promedio en número de al menos 2000 Dalton,
 b) una molécula o moléculas con función cetona que tienen un peso molecular promedio en número de menos de 2000 Dalton que tiene al menos un resto funcional cetona, y
 c) al menos una molécula de peso molecular promedio en número de menos de 2000 Dalton que tiene al menos un resto hidrazina que es co-reactivo con dicho resto funcional cetona,
- 10 donde la molécula o moléculas con función cetona incluyen al menos un resto o restos funcionales policetona y comprende un oligómero de poliéster.
2. La dispersión de la reivindicación 1, donde la molécula o moléculas con función cetona tienen un peso molecular promedio en número entre 150 y menos de 2000 Dalton y un promedio de al menos dos restos cetona por molécula.
- 15 3. La dispersión de la reivindicación 1, donde el polímero de uretano contiene suficiente compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua de modo que el polímero de poliuretano formará una dispersión estable en agua en ausencia de tensioactivo.
- 20 4. La dispersión de la reivindicación 1, donde la molécula con al menos un resto hidrazina comprende un componente con al menos dos restos hidrazina.
- 25 5. La dispersión de la reivindicación 1, donde dicho polímero de uretano comprende un resto o restos con función cetona **caracterizado por que** tiene una separación de al menos 7 átomos intermedios entre los grupos carbonilo colgantes de la cadena de dicho resto cetona y cualquier átomo de nitrógeno básico.
- 30 6. La dispersión de la reivindicación 1, donde dicha molécula o moléculas con función cetona comprenden un oligómero con al menos un enlace uretano.
7. La dispersión de la reivindicación 1, donde dicha molécula o moléculas con función cetona comprenden al menos una unidad repetitiva de bisfenol A.
- 35 8. La dispersión de la reivindicación 1, donde dicha molécula o moléculas con función cetona se preparan haciendo reaccionar ácido levulínico con un diglicidiléter de bisfenol A y acoplando después el producto de reacción resultante con un diisocianato.
9. La dispersión de la reivindicación 1 y/u 8 donde el oligómero con función policetona se prepara en presencia de un plastificante para reducir la viscosidad.
- 40 10. La dispersión de la reivindicación 1, donde dicha molécula o moléculas con función cetona también contienen una funcionalidad secundaria de autorreticulación.
- 45 11. La dispersión de la reivindicación 4, donde dicha molécula o moléculas con función cetona comprenden al menos dos restos cetona.
12. Un proceso para preparar la dispersión acuosa como se define en la reivindicación 1, comprendiendo el proceso las etapas de:
- 50 a) formar un prepolímero o polímero de uretano de un peso molecular promedio en número de al menos 2000 Dalton a partir de uno o más reactantes poliol y uno o más reactantes isocianato,
 b) añadir una molécula o moléculas con función cetona que tienen un peso molecular promedio en número de menos de 2000 Dalton a dicho prepolímero o polímero de uretano, donde la molécula o moléculas con función cetona incluyen al menos un resto o restos funcionales poli-cetona y comprenden un oligómero de poliéster,
 55 c) dispersar al menos el prepolímero o polímero de uretano en una fase acuosa como partículas discretas, y
 d) añadir una molécula que tiene al menos un resto hidrazina a los otros componentes que contienen un polímero o prepolímero de uretano y/o una molécula con función cetona para formar enlaces azometina entre la molécula o moléculas con función cetona y dicha molécula que tiene al menos un resto hidrazina.
- 60 13. El proceso de la reivindicación 12, donde dicho prepolímero o polímero se forma mediante polimerización en masa o polimerización en solución.
14. El proceso de la reivindicación 12, que comprende además extender la cadena de dicho prepolímero.
- 65 15. El proceso de la reivindicación 14, donde dicho prepolímero se somete a extensión de la cadena en el medio acuoso.

16. El proceso de la reivindicación 15, donde el oligómero con función policetona se añade al prepolímero antes de dispersarse en medios acuosos.

5 17. El proceso de la reivindicación 12, donde el prepolímero o polímero de uretano contiene suficiente compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua de modo que el prepolímero o polímero de uretano formará una dispersión estable en el medio acuoso en ausencia de tensioactivo libre.

18. El proceso de la reivindicación 17, donde el compuesto potenciador de la dispersabilidad en agua incluye grupos carboxilo, comprendiendo el proceso adicionalmente neutralizar los grupos carboxilo.

10 19. Un revestimiento o adhesivo que comprende una dispersión acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.