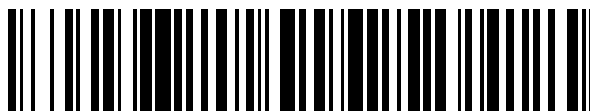


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 224**

51 Int. Cl.:

C08G 18/60 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 69/34 (2006.01)
C08G 69/44 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.08.2015 PCT/US2015/044118**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16025300**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2015 E 15750585 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 3180377**

54 Título: **Composiciones de revestimiento copoliméricas acuosas para aplicaciones industriales y de construcción**

30 Prioridad:
11.08.2014 US 201462035710 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.12.2018

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

72 Inventor/es:
**ERDODI, GABOR;
POURAHMADY, NASER;
YANG, YUTAO;
BIRD, JONATHAN J.;
SKOFF, ISRAEL J.;
ROTA, DARLENE D.;
BLEVINS, LISA A. y
PAJERSKI, ANTHONY D.**

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 693 224 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento copoliméricas acuosas para aplicaciones industriales y de construcción**5 Campo de la invención**

La invención se refiere a dispersiones de polímeros suspendidos en agua de tipo poliurea o poliuretano que comprenden un segmento de poliamida conectado mediante una reacción de un grupo hidroxilo o amina de la poliamida con un poliisocianato para formar un poliuretano o una poliurea. Los polímeros resultantes son útiles para formar un revestimiento decorativo o protector sobre madera, metal, plástico o mampostería. La inclusión de los segmentos de poliamida mejora la resistencia a los rayos UV con respecto a los poliésteres, la estabilidad hidrolítica con respecto a los poliésteres y algunas de las propiedades de la superficie.

Antecedentes de la invención

El documento GB 779247(A) publicado el 17 de julio de 1957 ilustra poliamidas secundarias lineales para compuestos de secado al horno (a menudo combinados con poliisocianatos). El documento GB 1452073(A) publicado el 6 de octubre de 1976 ilustra una mezcla de (A) un polímero polihidroxilado lineal libre de unidades de tereftalato de etileno de peso molecular 400-4000 y que es líquido a 80°C; (B) un poliéster lineal de peso molecular 400 a 3000, punto de fusión de 50-220°C y 35-95% en moles de la cadena molecular es tereftalato de etileno; (C) una poliamida lineal de peso molecular de 400-4000 y punto de fusión de 100 a 200°C en la que al menos 80% de los grupos terminales son grupos amino, y (D) un diisocianato orgánico.

El documento AU 669215(B2) publicado el 2 de mayo de 1994 ilustra una poliamida de peso molecular 200-2000 a partir de varios anhídridos o haluros de diácidos con diaminas, aminoalcohol, aminotiol y mezclas de estos compuestos amínicos. La poliamida constituye de 6 a 25% en peso del total de resinas. La poliamida se hace reaccionar con un exceso de diisocianato para crear una resina terminada en isocianato de peso molecular de 25.000 a 50.000. Las resinas se utilizan en revestimientos a base de disolventes.

El documento EP 595281(A2) de BASF publicado el 4 de mayo de 1994 y ilustra un poliuretano modificado con poliamida iónica y no iónica dispersable en agua para su uso en sistemas de capa transparente y capa base para automóviles. El documento AU equivalente es AU 4903693.

El documento EP595286(A1) de BASF publicado el 4 de mayo de 1994 e interpretado basándose en el documento AU-B-49162/93 ilustra una resina de poliuretano modificado con poliamida suspendido en disolvente que se utiliza en disolventes para su uso en capa transparente y capa base para automóviles.

En "Novel Poly(urethane-amide)s from Polyurethane Prepolymer and Reactive Polyamides. Preparation and Properties", Polymer Journal, Vol. 34, No. 6, pág 455-460 (2002) se describe una poliamida soluble que contiene un grupo hidroxilo alifático en la cadena principal que se hizo reaccionar con un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato que se protegieron terminalmente con fenol. La poliamida y el prepolímero se mezclaron y se moldearon sobre sustratos de vidrio. Las películas fundidas se trataron con calor para liberar el fenol, desbloqueando así los isocianatos, que a continuación reaccionaron con los grupos hidroxilo de la poliamida.

El documento US 7.276.570 otorgado a Acushnet Company describe composiciones para equipos de golf, tales como pelotas de golf que comprenden composiciones de elastómeros termoplásticos, termoendurecibles, moldeables o fresables que comprenden al menos un polímero que tiene una pluralidad de radicales aniónicos anclados al mismo. Las composiciones se pueden utilizar como parte de la construcción de una pelota de golf.

El documento WO2006/053777 A1 de Novartis Pharma GmbH describe prepolímeros de poliamida que contienen poli(oxialquileno) entrecruzables que se pueden utilizar para proporcionar prepolímeros solubles en agua que se pueden utilizar como componentes en lentes de contacto.

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

El documento US2008/081870A1 (equivalente al documento EP 190577(A2)) de Bayer describe una composición de encolado que comprende unidades repetitivas de poliuretano-poliurea con unidades repetitivas que contienen amida carboxílica. La cadena principal contiene 0,75 a 10% en peso de grupos C(O)-NH. La composición se utiliza como material de encolado para las fibras de vidrio utilizadas en composiciones de nailon.

El documento US 5.610.224 (equivalente al documento EP059581) de BASF describe un polímero de poliuretano

modificado con poliamida iónica y no iónica para su uso en composiciones de revestimiento, un método de formación y composiciones de revestimiento que contienen estos polímeros.

5 El documento US 2008/0223519 A1 (equivalente al documento WO2008/070762 A1) otorgado a Arizona Chemical Company describe polioli poliamidas y poliuretanos, métodos de fabricación y uso y productos fabricados a partir los mismos. Describe productos de reacción de una diamina polimérica y no polimérica con ácido dicarboxílico y ácido carboxílico sustituido con hidroxilo. También describe reacciones de la poliamida con diisocianatos.

10 "Polyurethane-Amide Hybrid Dispersions", Journal of Polymer Engineering, Vol. 29, Núm. 1-3, pág. 63-78, 2009 describe poliuretanos acuosos con grupos amida en los segmentos duros que se prepararon mediante extensión de cadena del prepolímero con varios ácidos dicarboxílicos. Se estudiaron el tamaño de partícula, las propiedades mecánicas y dinámicas de las películas fundidas junto con el hinchamiento en agua y la adherencia.

15 El documento WO2011/052707A1 titulado Aqueous Polyamide Resin Dispersion, Method for Producing the Same, and Laminate describe la fabricación de una poliamida dispersable en disolvente para laminados.

20 El documento US 2011/0124799 A1 de E. I. Du Pont de Nemours and Company describe tintas para inyección de tinta para artículos textiles que contienen poliuretanos entrecruzados y que contienen asimismo componentes reactivos adicionales.

El documento EP 449419 A1 describe la reacción de aminoalcoholes primarios con poliamidoéteres terminados en ácido para crear polímeros terminados en hidroxilo.

25 El documento US 2008/090956 A1 describe composiciones de revestimiento preparadas a partir de poliuretanos hidroxifuncionales diluibles en agua que contienen unidades estructurales de amida.

Compendio de la invención

30 La presente invención se refiere a una imprimación, un revestimiento pigmentado, un revestimiento transparente, un revestimiento superior o una imagen en forma de película sobre un sustrato, comprendiendo dicha película un aglutinante y opcionalmente pigmento y opcionalmente una carga, caracterizándose dicha película como una película seca de una dispersión polimérica acuosa que comprende dicho aglutinante, en donde al menos 30% en peso de dicho aglutinante en la película son unidades repetitivas de amida caracterizadas por tener un enlace amida en uno o más extremos de cada unidad repetitiva, derivándose dichas unidades repetitivas de amida de la condensación de amida o la polimerización de apertura de anillo de monómeros seleccionados entre ácido dicarboxílico, lactama, ácido aminocarboxílico y monómeros de diamina, en donde al menos 60% en moles de los enlaces amida del polímero aglutinante son enlaces amida terciaria, caracterizándose dichos enlaces amida terciaria como nitrógeno con un grupo carbonilo y dos grupos hidrocarbonados unidos químicamente a dicho nitrógeno de dicho enlaces amida terciaria, y en donde al menos 5% en peso de dicho aglutinante son unidades repetitivas caracterizadas como unidades repetitivas derivadas de poliisocianatos que reaccionaron con grupos hidroxilo o amina para tener enlaces urea o uretano en dos o más extremos de cada unidad repetitiva derivada de los poliisocianatos.

Las realizaciones preferidas son evidentes a partir del contenido de las reivindicaciones dependientes.

45 Esta invención se refiere a polímeros de poliurea/uretano resistentes a la hidrólisis útiles para preparar una dispersión en medios acuosos que comprenden enlaces urea o uretano y/o uno o más segmentos de poliamida. Se pretende que el término poliurea/uretano cubra enlaces urea y/o enlaces uretano en un polímero. La composición puede contener pequeñas cantidades de otros polímeros y materiales como combinaciones físicas o cuando los otros polímeros (p.ej., poliésteres o poliéteres) o materiales se hacen reaccionar conjuntamente en el polímero de poliurea/uretano. El término oligómero de poliamida se referirá a un oligómero con dos o más enlaces amida, o en ocasiones se especificará la cantidad de enlaces amida. Un subconjunto de oligómeros de poliamida serán las poliamidas telequéricas. Las poliamidas telequéricas serán oligómeros de poliamida con altos porcentajes, o porcentajes específicos, de dos o más grupos funcionales de un solo tipo químico; p.ej. dos grupos amino terminales, que significan primarios, secundarios o mezclas; dos grupos carboxilo terminales; dos grupos hidroxilo terminales, que también significan primarios, secundarios o mezclas; y dos grupos isocianatos terminales, que significan poliisocianatos alifáticos, aromáticos, o mezclas. Las poliamidas telequéricas terminadas en amina reactiva serán oligómeros de poliamidas telequéricas en los que los grupos terminales son ambos tipos de aminas, primarias o secundarias, o mezclas de las mismas, es decir, excluyendo los grupos amina terciaria.

60 En una realización, el polímero de poliurea/uretano se dispersa coloidalmente en agua y es el producto de reacción de un poliisocianato, definido como una molécula con dos o más grupos isocianato, y un oligómero de poliamida terminada en amina o hidroxilo a través de un enlace urea o uretano. En realizaciones preferidas, las partículas coloidales se caracterizan por su tamaño y la poliamida se caracteriza adicionalmente por su composición. En otra realización, se describe un prepolímero telequérico líquido un polímero o prepolímero de poliurea/uretano que

comprende un producto de reacción de una poliamida con al menos dos enlaces amida y aproximadamente dos grupos de Zerewitinoff terminales, definiéndose el grupo de Zerewitinoff como grupos que contienen hidrógeno activo (tales como amina o hidroxilo) que son reactivos con isocianatos para formar enlaces químicos, con un poliisocianato como se describe anteriormente, opcionalmente con otras moléculas con grupos de Zerewitinoff. Se puede utilizar una pequeña cantidad de disolvente compatible o monómeros etilénicamente insaturados (tales como monómeros polimerizables por radicales libres, tales como monómeros acrílicos) para reducir la viscosidad del prepolímero para facilitar la dispersión en agua (que funciona como un plastificante). Se puede utilizar una diamina soluble en agua en el medio acuoso para promover la extensión de la cadena si está presente un prepolímero terminado en isocianato.

El material de revestimiento de la invención comprende un aglutinante de la poliurea o poliuretano que comprende la poliamida, uno o varios pigmentos opcionales si se desea un aglutinante coloreado, una carga opcional y un colorante opcional, en donde al menos 30% en peso (más deseablemente al menos 40, 50, 60, 70, 80 o 90% en peso de dicho aglutinante se caracteriza como unidades repetitivas de amida que se obtienen a partir de la condensación de amida o de la polimerización por apertura de anillo de monómeros seleccionados entre ácido dicarboxílico, lactama, ácido aminocarboxílico y monómeros de diamina. Al menos 5, 10 o 15% en peso (más deseablemente, al menos 20, 25 o 30% en peso) del aglutinante son unidades repetitivas derivadas de poliisocianatos que reaccionan con grupos hidroxilo o amina para generar enlaces urea o uretano en los dos o más extremos de cada unidad repetitiva derivados de poliisocianato. Las unidades repetitivas derivadas de los poliisocianatos consistirán en los grupos terminales N-C(=O) y la porción residual del poliisocianato que estaba entre los grupos N-C(=O). No se incluirá el O del grupo hidroxilo o el N del grupo amina. Al menos 60% en moles de dichos enlaces amida se caracterizarán como enlaces amida terciarios (más deseablemente al menos 70, o 80% en moles) donde el nitrógeno unido a un grupo carbonilo del enlace amida también tiene dos grupos hidrocarbonados adicionales unidos químicamente a dicho nitrógeno de dicho enlace amida terciaria. En el campo de aplicación más amplio de la invención, la poliamida puede comprender unidades repetitivas de amida de grupos amina primaria.

En una realización, la dispersión de poliamida se utiliza como un revestimiento sobre un sustrato (opcionalmente rígido) tal como madera, metal, plástico o mampostería. Algunos sustratos necesitan propiedades de revestimiento que incluyen, entre otros, adherencia, resistencia química, resistencia a la luz UV, resistencia a la corrosión, resistencia a los álcalis, dureza y resistencia a la abrasión. Mientras que las poliamidas históricamente no han sido utilizadas en revestimientos protectores debido a sus altas temperaturas de formación de película, la tecnología actual brinda la capacidad de incorporar las propiedades físicas deseadas en la tecnología de revestimiento para sustratos y lograr películas de alta integridad a partir de dispersiones de base acuosa. La polaridad inherente de los enlaces amida combinada con las propiedades olefínicas de las unidades repetitivas de amida proporciona una amplia variedad de polaridades, tensiones superficiales (y energía superficial), superficies de baja fricción, resistencia al desgaste, resistencia a la luz UV, resistencia a los álcalis, resistencia a la corrosión, resistencia al agua y a los disolventes, y buena adherencia a una variedad de sustratos. El hecho de que estos sustratos sean rígidos abre la oportunidad de entrecruzar el aglutinante de las dispersiones para proporcionar beneficios adicionales en términos de resistencia química, dureza, resistencia a la abrasión y resistencia a la corrosión.

Descripción detallada de la invención

Definiciones: Los autores de la presente invención utilizarán los paréntesis para designar 1) que el algo está opcionalmente presente, de modo que monómero(s) significa monómero o monómeros o (met)acrilato significa metacrilato o acrilato, 2) para calificar o definir un término anteriormente mencionado, o 3) para enumerar realizaciones más restringidas.

Una primera parte de esta invención es la sustitución por segmentos de poliamida de segmentos de poliéster, poliéter o policarbonato en un polímero preparado a partir de segmentos duros derivados del isocianato y los macromonómeros ya mencionados. La sustitución de segmentos de poliéster, poliéter o policarbonato por segmentos de poliamida puede ser parcial o completa. La resistencia al medio ambiente óptima resultaría del reemplazo completo de los segmentos de poliéster y poliéter, debido a su potencial para facilitar la escisión de la cadena, pero en algunas aplicaciones algunos de los segmentos de poliéster y poliéter podrían conservarse por su capacidad para suavizar la porción elastomérica o modificar la compatibilidad del polímero resultante con otras superficies poliméricas. Cuando el polímero de poliésteres o poliéter se degrada por hidrólisis o escisión de cadena activada por UV, el peso molecular del polímero disminuye de tal manera que el polímero (o segmento) exhibe una disminución de la resistencia a la tracción, la elongación a la rotura, la resistencia a los disolventes, etc. con respecto al mismo polímero antes de la escisión de la cadena. El efecto de la exposición a los rayos UV sobre los copolímeros en bloque de los copolímeros en bloque de nailon 6-polietilenglicol es referido por Gauvin, Pascal; Lemaire, Jacques en Makromolekulare Chemie (1987), 188(5), 971-986. En el caso de los revestimientos, después de la escisión de la cadena, los fragmentos de polímero de bajo peso molecular se eliminan con disolventes, abrasión suave y flujo de plástico que deja el sustrato expuesto sin un revestimiento. En el caso de revestimientos y tintas pigmentados, la escisión o la fractura de la cadena dan como resultado la pérdida del aglutinante y el pigmento (sin el aglutinante presente) se elimina con cualquier disolvente o frotamiento suave o presión.

Un segundo aspecto de esta invención es la sustitución por enlaces poliurea de algunos o todos los enlaces uretano. Los enlaces urea se obtienen a partir de la reacción de un grupo isocianato con una amina primaria o secundaria. Los enlaces uretano se obtienen a partir de la reacción de un grupo isocianato con un oxígeno de un grupo hidroxilo. Los enlaces urea forman segmentos duros con temperaturas de fusión más altas que los enlaces uretano. Por lo tanto, el aumento del porcentaje de enlaces urea aumenta la temperatura de uso práctico de un polímero, la temperatura donde el segmento duro, si está asociado, es lo suficientemente rígido para que el polímero no se deforme permanentemente por el flujo plástico en respuesta al estrés.

Un segundo beneficio de la primera parte de esta invención (sustitución por segmentos de poliamida de baja Tg de segmentos de poliéter o poliéster) es que los segmentos de poliamida tienden a promover una mejor humectación y adherencia a una variedad de sustratos polares, tales como vidrio, nailon y metales que el poliéster o los poliuretanos a base de poliéter. La naturaleza hidrófoba/hidrófila de la poliamida puede ajustarse utilizando diferentes proporciones de hidrocarbilo a enlaces amida en la poliamida. Los diácidos, diaminas, ácidos aminocarboxílicos y lactamas con grandes proporciones de carbono a nitrógeno tienden a ser hidrófobos. Cuando la razón de carbono a nitrógeno en la poliamida se hace más pequeña, la poliamida es más hidrófila.

Por lo tanto, los polímeros preparados a partir de segmentos de poliamida pueden tener buena resistencia a los disolventes. Los disolventes pueden deformar y tensionar un polímero al hincharse, causando así un fallo prematuro del polímero o partes del polímero. Los disolventes pueden hacer que un revestimiento se hinche y se deslamine de un sustrato en la interfaz entre los dos. La adición de la poliamida a un polímero puede aumentar la adherencia a sustratos que tienen superficies similares a, o compatibles con, las poliamidas.

Un objetivo de la solicitud de patente actual es utilizar altos porcentajes de enlaces amida en un segmento polimérico incorporados mediante reacción con poliisocianatos en un copolímero con propiedades termoplásticas, opcionalmente elastoméricas, para proporcionar resistencia a la escisión de la cadena por hidrólisis y la escisión de la cadena activada por UV. Por lo tanto, muchas realizaciones describirán segmentos blandos con altos porcentajes de enlaces totales entre unidades repetitivas en el segmento blando que son enlaces amida. Algunas realizaciones pueden permitir que algunos enlaces entre unidades repetitivas sean distintos a los enlaces amida. En algunas realizaciones, los enlaces entre el oligómero de poliamida y los grupos isocianato del poliisocianato tendrán porciones significativas de enlaces urea. Los enlaces urea tienden a tener una temperatura de fusión más alta que los enlaces uretano y, por lo tanto, proporcionan temperaturas de uso más altas. Algunas realizaciones pueden permitir enlaces uretano entre los oligómeros de poliamida y los grupos isocianato del componente poliisocianato, cuando la prevención de la escisión de la cadena no es una prioridad máxima.

Una modificación importante de las poliamidas convencionales para obtener segmentos blandos de poliamida de baja Tg es el uso de monómeros con grupos terminales de amina secundaria para formar la poliamida. El enlace amida formado a partir de una amina secundaria y un grupo de tipo ácido carboxílico se denomina enlace amida terciaria. Las aminas primarias reaccionan con grupos de tipo ácido carboxílico para formar amidas secundarias. El átomo de nitrógeno de una amida secundaria tiene un átomo de hidrógeno unido que a menudo se une a un grupo carbonilo de una amida cercana. Los enlaces de H intramoleculares inducen la cristalinidad con un alto punto de fusión y actúan como entrecruzamientos reduciendo la movilidad de la cadena. Con los grupos amida terciaria, el hidrógeno en el nitrógeno del enlace amida se elimina junto con el enlace de hidrógeno. Un enlace amida terciaria que tiene un grupo alquilo adicional anclado a él en comparación con un grupo amida secundaria, que tiene hidrógeno unido a él, tiene reducción de las interacciones polares con grupos amida cercanos cuando el polímero existe en una muestra de polímero a granel. La reducción de interacciones polares significa que las fases vítreas o cristalinas que incluyen el enlace amida se funden a temperaturas más bajas que los grupos amida similares que son grupos amida secundaria. Una forma de obtener reactivo de amina secundaria, un precursor de los enlaces amida terciaria, es sustituir el átomo o los átomos de nitrógeno del monómero que contiene amina con un grupo alquilo. Otra forma de obtener un reactivo amina secundaria es utilizar una molécula heterocíclica en la que el nitrógeno de la amina sea parte de la estructura del anillo. La piperazina es una diamina cíclica común en la que ambos nitrógenos son del tipo secundario y forman parte del anillo heterocíclico.

Otra modificación para reducir la Tg de los segmentos blandos de poliamida es utilizar al menos un monómero adicional más allá del número mínimo de monómeros para formar la poliamida. Por lo tanto, para una poliamida formada a partir de una polimerización de lactama, tal como de N-metil-dodecil lactama, se podrían incluir una lactama, ácido aminocarboxílico, diamina o ácido dicarboxílico adicionales en los monómeros para la polimerización para cambiar la separación (entre unidades repetitivas) entre los enlaces amida formados por el monómero de modo que la separación entre los enlaces amida en la poliamida sea irregular a lo largo de la cadena principal, no en la misma dimensión física. Para una polimerización de ácido aminocarboxílico, se podrían incluir lactama ácido aminocarboxílico, diamina o ácido dicarboxílico (con diferente longitud física entre los grupos reactivos primarios del monómero) adicionales en la mezcla de monómeros para que la polimerización cambie la separación entre unidades repetitivas entre los enlaces amida. El intercambio de grupos finales en los monómeros también puede alterar la regularidad en el espaciado de los enlaces amida polares y disminuir la Tg efectiva del copolímero. Así, la copolimerización de un ácido amino carboxílico C₆ o lactama con un diácido C₆ y diamina C₆ puede interrumpir la

regularidad de los enlaces amida, ya que las unidades diácido y diamina cambiarían la orientación del enlace amida de orientación cabeza a cola a orientación de cola a cabeza, interrumpiendo ligeramente la uniformidad de la separación de los enlaces amida a lo largo de la cadena principal de poliamida. Típicamente, cuando se sigue este procedimiento, se intentaría añadir un monómero disruptor que aumentara o disminuyera el número de átomos entre los grupos terminales formadores de amida del monómero o los monómeros utilizados como monómero primario en la poliamida. También se podría utilizar un segundo monómero disruptor que tuviera una estructura cíclica (tal como piperazina, un monómero de diamina cíclica donde dos átomos de metileno forman la mitad superior del anillo y dos átomos de metileno forman la mitad inferior del anillo) para interrumpir la regularidad de poliamida formada a partir de un diácido que ha reaccionado con un monómero de diamina con dos átomos de metileno entre los átomos de nitrógeno de la diamina.

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

a) cuando dichos enlaces amida se obtienen a partir de la polimerización de uno o más monómeros y más de 90% en moles de dichos monómeros se obtienen a partir de la polimerización de monómeros seleccionados entre monómero lactama y de ácido aminocarboxílico, dicha poliamida se define como un copolímero de al menos dos monómeros diferentes, lo que significa que dichos monómeros se caracterizan por ser al menos dos monómeros diferentes porque tienen una porción de hidrocarbilo con una longitud de espaciado diferente entre los grupos amina y ácido carboxílico, en donde cada uno de dichos al menos dos monómeros diferentes está presente a concentraciones molares de al menos 10%, más deseablemente al menos 20 o 30% del total de monómeros de lactama y/o ácido aminocarboxílico en dicha poliamida, o

b) cuando dichos enlaces amida se obtienen a partir de la polimerización de dos o más monómeros y más de 90% en moles de dichos monómeros se obtuvieron a partir de la polimerización de monómeros de ácido dicarboxílico y diamina, dicha poliamida se define como un terpolímero de al menos tres monómeros diferentes (significando que dichos enlaces amida se forman a partir de al menos tres monómeros diferentes seleccionados del grupo de monómeros de ácido dicarboxílico y diamina en donde se caracteriza que dichos al menos tres monómeros diferentes son diferentes entre sí por un grupo hidrocarbilo de diferente longitud de separación entre los grupos ácido carboxílico del ácido dicarboxílico, o diferente longitud de espaciado entre los grupos amina de la diamina, en donde cada uno de dichos al menos tres monómeros diferentes está presente a concentraciones de al menos 10% en moles, más deseablemente al menos 20 o 30% en moles, de los monómeros totales en dicha poliamida), o

c) con la condición de que si dichos enlaces amida se obtienen a partir de la polimerización de una combinación de ácido dicarboxílico, diamina y lactama y/o monómeros de ácido aminocarboxílico, de manera que el monómero o los monómeros de ácido dicarboxílico total y el monómero o los monómeros de diamina estén presentes a 10% en moles o más, más deseablemente 20 o 30% en moles o más, y los monómeros totales de lactama y ácido aminocarboxílico están presentes en la mezcla de monómeros a 10% en moles o más, más deseablemente 20 o 30% en moles o más, no hay restricciones que requieran monómeros diferentes adicionales.

Los revestimientos para madera, metal, plásticos y mampostería incluyeron revestimientos a base de disolventes hasta que los problemas ambientales y de seguridad de los trabajadores presionaron para obtener revestimientos suspendida en agua (bajos niveles de compuestos orgánicos volátiles (COV)). Debido a las demandas de rendimiento de los revestimientos para madera, metal, plásticos y mampostería se retuvo cierto nivel mínimo de disolventes (COV) en muchos revestimientos de uretano y epoxídicos (aglutinantes premium) para facilitar la coalescencia y la adhesión de estos polímeros a sí mismos y a sustratos. Los polímeros de acrilato se utilizan en algunas de las aplicaciones e históricamente fue más fácil eliminar las sustancias coalescentes a niveles más bajos en los aglutinantes de acrilato. Sin embargo, los revestimientos de uretano y epoxídicos (que utilizaron grandes cantidades de sustancias coalescentes) capturaron la mayoría de las áreas de aplicación de alto rendimiento. Las regulaciones ambientales gubernamentales actuales están presionando para obtener niveles aún más bajos de disolventes coalescentes, creando una necesidad de nueva tecnología para reemplazar los productos actuales que utilizan niveles más altos de disolventes coalescentes.

En una realización, el aglutinante es principalmente unidades repetitivas de poliamida. Las unidades repetitivas de poliamida comprenden al menos 30 en otras realizaciones, al menos 40, 50, 60, 70, 80 o 90% en peso del aglutinante (o unidades repetitivas) del tratamiento previo, revestimiento o imagen. El resto del aglutinante pueden ser residuos de poliisocianatos, segmentos de poliéteres, segmentos de poliésteres, segmentos de policarbonatos, especies estabilizadoras coloidales (tales como especies ácidas para la estabilización aniónica, especies de aminas para la estabilización catiónica o especies de poli(óxido de alquileo) para la estabilización no iónica) o mezclas de los mismos. Para evitar dudas, las unidades repetitivas de poliamida comprenderán típicamente un segmento hidrocarbonado con uno o dos o más grupos terminales con (heteroátomos que comprenden oxígeno o nitrógeno) que forman enlaces amida. Esto puede considerarse como uno o más enlaces amida terminales por unidad repetitiva si se considera que el carbonilo y el nitrógeno están juntos en un extremo de la unidad repetitiva o como dos o más grupos terminales seleccionados entre carbonilo o nitrógeno en dos o más extremos (normalmente solo

dos extremos a menos que se desarrolle una unidad repetitiva de ramificación) de cada unidad repetitiva. El segmento hidrocarbonado puede incluir opcionalmente hasta 10% en moles de heteroátomos de oxígeno o nitrógeno en base a los moles de átomos de carbono e hidrógeno en la olefina. Las unidades repetitivas de poliamidas se obtendrán a partir de la polimerización por condensación de grupos carboxilo con grupos amina.

5 Se necesitará que los revestimientos de madera generalmente tengan una alta dureza, resistencia química y resistencia a la abrasión. La dureza es necesaria ya que es deseable mantener lisa la superficie y cualquier perfil formado en la madera. Se desea resistencia química ya que muchos objetos de madera funcionales entran en contacto con agentes químicos (agua, limpiadores, maquillaje, productos alimenticios, etc.) y a los fabricantes de productos de madera les gustaría prolongar la vida útil de sus productos con revestimientos resistentes a agentes químicos. La resistencia a la abrasión es deseable por razones de vida útil del producto similares, donde los arañazos, abolladuras, muescas, etc. hacen que el producto de madera revestida parezca menos deseable. Los sustratos de madera se definirán como sustratos que contienen celulosa derivada de plantas leñosas. Deseablemente, los sustratos de madera comprenderán al menos 50, 60 o 70% en peso de celulosa y lignina combinadas en base al peso del sustrato. El otro hasta 50% en peso puede ser una variedad de materiales que incluyen plásticos, p.ej. para materiales de terrazas exteriores. Los sustratos de madera incluirán sustratos de diseño, tales como madera compuesta (tableros de fibra, madera contrachapada, tableros de aglomerado, etc.) que es una mezcla de madera, adhesivos y conservantes. Los sustratos interiores de madera generalmente estarán recubiertos para mejorar su apariencia, resistencia al desgaste y resistencia química. Los sustratos de madera exteriores generalmente estarán recubiertos para mejorar su apariencia, resistencia al desgaste, resistencia a la intemperie y protección contra el agua y la humedad. Los revestimientos exteriores necesitarán más protección contra la luz UV que los revestimientos interiores.

25 Los plásticos incluirán una variedad de plásticos termoplásticos y termoendurecibles. Los termoplásticos incluyen poliésteres de nailon (una poliamida), polietileno, polipropileno, EPDM, poliolefinas termoplásticas, algunos poliuretanos procesados en estado fundido, poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilo) clorado, etc. Los plásticos termoendurecibles incluirán artículos epoxídicos, poliésteres termoendurecibles (compuesto de moldeo de láminas, compuesto de moldeo a granel, poliésteres reforzados con fibra, tales como circuitos impresos, piezas de embarcaciones, etc., poliuretanos termoendurecibles, etc. Los plásticos son generalmente difíciles de adherir ya que tienen baja tensión superficial (dificultad de humectación) y baja porosidad (menos superficie de unión interfacial). Los aglutinantes de poliamida de esta descripción pueden coincidir con la polaridad de los sustratos plásticos para promover la adhesión y pueden formar enlaces resistentes a los agentes químicos con los sustratos plásticos. Deseablemente, los sustratos plásticos y materiales compuestos que comprenden plástico comprenderán al menos 50, 60 o 70% en peso del plástico basado en el peso del sustrato y el resto pueden ser pigmentos, cargas, etc. Los plásticos generalmente se recubrirán con fines decorativos o de coloración.

40 Los sustratos metálicos serán cualquiera de los metales comunes que se benefician de los revestimientos para mejorar su apariencia o rendimiento. Tales metales incluyen aluminio (incluyendo aleaciones), acero (en una variedad de calidades incluyendo inoxidable), hierro, estaño, cobre, níquel (incluyendo aleaciones), latón, etc. Los sustratos metálicos varían un poco de los de madera y plásticos puesto que pueden deformarse de una lámina a su forma deseada después de ser revestidos (existen varios procedimientos para formar techos, canalones, cubiertas, etc. a partir de sustratos metálicos revestidos con rodillo). Los sustratos metálicos pueden incluir pequeñas cantidades de otros materiales, pero deseablemente comprenderán al menos 50, 70, 80 o 90% en peso del metal o aleación especificados. Los revestimientos de la presente descripción, debido a su buena adherencia a sustratos metálicos y buenas propiedades de barrera, ayudarán a prevenir la corrosión de los sustratos metálicos debido a la humedad y los productos químicos que no pueden penetrar fácilmente en el revestimiento. Esto se ilustra con cosas tales como la prueba de niebla salina en la que se aplican materiales corrosivos al objeto de metal recubierto y se realiza cierta determinación de la corrosión después de un tiempo especificado. La resistencia de los revestimientos en los ejemplos a diversos disolventes y productos químicos de uso doméstico confirma por qué estos revestimientos funcionan como barreras para fluidos corrosivos y/o decolorantes.

55 La mampostería incluirá todos los objetos de mampostería y hormigón de base inorgánica, tales como morteros, bloques de cemento, estructuras de cemento vertido, ladrillos, piedras, rocas, estuco, cerámicas como baldosas para suelos y paredes, etc. La mampostería se diferencia de la madera y los plásticos en que es principalmente inorgánica, no inflamable y se obtiene a partir de un procesamiento mínimo de fuentes inorgánicas. A veces, un objeto de mampostería incluirá pequeñas cantidades de metal o madera para reforzar la mampostería o mejorar su rendimiento. Deseablemente, todos los sustratos de mampostería comprenderán al menos 50, 60, 70 u 80% en peso de objetos basados en mampostería inorgánica basados en el peso del sustrato. Los sustratos de mampostería generalmente estarán recubiertos para protección química (incluida la protección contra el agua), fines decorativos y resistencia al desgaste (p.ej., suelo de garaje).

Los sustratos preferidos para esta aplicación son sustratos rígidos que se caracterizan por la incapacidad de un espécimen de 2,54 x 15,24 cm de sustrato del grosor de uso normal (p.ej., a menudo de 0,04 o 0,05 mm a aproximadamente 1 mm) para doblarse fácilmente y adaptarse a la forma cono peso nominal cuando se coloca

perpendicular a un mandril o varilla con un diámetro de 2,54 cm. Los sustratos flexibles pueden formar un semicírculo de aproximadamente 180 grados sobre la parte superior del mandril que tendrá el mismo diámetro interno aproximado para el semicírculo que el diámetro externo del mandril cuando se cuelga una pesa de un peso de 100 gramos desde los extremos distales del espécimen. Si el sustrato es más rígido que este ensayo, éste no se doblará fácilmente o se doblará menos de 180° sobre el diámetro de 2,54 cm del mandril y no se ajustará a la forma circular del mandril. Un sustrato flexible normalmente se ajustará a la forma circular del mandril y colgará horizontalmente o quizás ligeramente inclinado hacia dentro de la pesa del peso de 100 gramos.

El revestimiento de la presente solicitud generalmente será un revestimiento continuo si se desea la protección química del sustrato. Si el revestimiento se aplica solo con fines decorativos, se puede aplicar sólo en las zonas donde se desea la decoración. Si se desea un revestimiento de tipo tinta, se puede aplicar en forma de una imagen o texto. El revestimiento comprenderá al menos una capa del aglutinante de poliamida (usualmente con al menos enlaces urea o uretano) y a menudo con segmentos de poli(óxido de alquileo) o de tipo poliéster de tipo condensación. Los poliésteres de tipo condensación se referirán a los poliésteres de condensación de diácidos con dioles y/o ácidos carboxílicos con funcionalidad hidroxilo. Los poliésteres de condensación también se referirán a polilactonas (porque tienen función y estructura muy similares a los poliésteres de condensación de ácidos carboxílicos con funcionalidad hidroxilo). El revestimiento puede ser denominado película. Cada capa del revestimiento puede ser de aproximadamente 20×10^{-6} m a aproximadamente 200×10^{-6} m, más deseablemente de aproximadamente 20×10^{-6} m hasta aproximadamente 100×10^{-6} m de espesor. El revestimiento con el aglutinante de poliamida puede ser una capa de imprimación, o puede aplicarse sobre una imprimación más convencional, como una imprimación epoxídica para superficies metálicas.

Los revestimientos de la presente solicitud pueden comprender cargas particuladas o fibrosas, pigmentos, tintes, otros polímeros, tensioactivos y/o dispersantes, sustancias coalescentes, modificadores de la tensión superficial, plastificantes, biocidas y otros aditivos convencionales para composiciones de revestimiento. Los revestimientos de la presente solicitud pueden incluir agentes de entrecruzamiento internos o externos. Los agentes de entrecruzamiento internos se definen generalmente como reactivos que se pueden añadir a la composición de revestimiento que tienen una larga vida útil en relación con el tiempo en que la composición puede permanecer en el estante antes de aplicarse como un revestimiento. Los agentes de entrecruzamiento externos generalmente se consideran aditivos de entrecruzamiento que solo se pueden añadir unos minutos u horas antes de que se produzca el entrecruzamiento. Los agentes de entrecruzamiento internos pueden incluir hidrazina e hidrazida para polímeros con grupos funcionales cetona, isocianatos dispersables en agua que tienen una vida útil superior a 30 días, funcionalidad de entrecruzamiento de tipo metilol, entrecruzamiento de poliamina para polímeros que contienen carboxilo, etc. Los agentes de entrecruzamiento externos son generalmente aziridinas y poliisocianatos altamente reactivos (incluyendo isocianatos dispersables en agua) que generalmente tienen un corto tiempo de reacción después de la adición a una composición de revestimiento.

Los revestimientos de la presente solicitud pueden ser imprimaciones, revestimientos pigmentados, revestimientos de acabado, acabados transparentes, barnices, barnices resistentes a la intemperie, revestimientos para suelos, revestimientos para cubiertas, revestimientos para suelos de garajes, revestimientos para piscinas, revestimientos para patios, revestimientos para aceras, revestimientos para calzadas, revestimientos para alfeizares de exteriores, revestimientos para fachadas exteriores, revestimientos para techos, revestimientos para paneles, revestimientos para galpones o cobertizos, revestimientos para dependencias, etc. Los revestimientos para metales y plásticos pueden incluir vehículos de transporte, equipos de construcción, equipos industriales, equipos deportivos, cercas, etc. En los sustratos de mampostería, el revestimiento exhibe buena resistencia a los álcalis (muchos sustratos de mampostería exudan soluciones alcalinas cuando se exponen al agua) y resistencia a las eflorescencias. Los revestimientos de mampostería evitan que el agua penetre en la mampostería, ya que el agua a temperaturas de sub-congelación puede expandirse y causar la fragmentación de la mampostería o agrandar las grietas en ella. La adherencia a neumáticos calientes es un problema para los suelos de garajes y calzadas. Es una tendencia a que los revestimientos para hormigón se desprendan del hormigón y adhieran a los neumáticos de los vehículos que se han estacionado en el hormigón revestido. Estos revestimientos de esta descripción han mejorado la resistencia a la adherencia a neumáticos calientes con respecto a los revestimientos de acrilato y uretano.

Los revestimientos en diversos sustratos pueden tener una variedad de espesores, dependiendo parcialmente de la función del revestimiento sobre el sustrato. Por ejemplo, muchos imprimadores de madera están parcialmente embebidos en la madera y esto puede suceder con otros sustratos porosos. En general, los revestimientos tendrán un espesor de aproximadamente 0,002 a aproximadamente 0,02 cm, y más preferiblemente de aproximadamente 0,002 a 0,01 cm. En unidades métricas, el espesor es generalmente de aproximadamente 20×10^{-6} a 200×10^{-6} m, y más deseablemente de aproximadamente 30×10^{-6} a aproximadamente 100×10^{-6} m.

Los autores de la presente invención utilizan el término baja Tg, temperatura de transición vítrea, aunque reconocen que la mayoría de los segmentos de poliamida tienen inicialmente de bajo peso molecular y no sería fácil medir la Tg de los oligómeros de bajo peso molecular, p.ej. el valor medido se vería dramáticamente afectado por el peso molecular. Los polímeros de alta Tg, p.ej. que tienen valores de Tg por encima de 70, 80 o 90°C, medidos por

calorimetría de barrido diferencial (DSC), tenderían a formar sólidos o geles incluso con pesos moleculares bajos. Por lo tanto, los oligómeros de poliamidas, poliamidas telequéricas e incluso los prepolímeros de poliamidas telequéricas u oligómeros de poliamida se describen a menudo en esta memoria descriptiva por su viscosidad a temperaturas específicas. Los oligómeros de poliamida de baja Tg se definirán como aquellas composiciones que tendrían Tg, si superan los 20.000 g/mol de peso molecular, por debajo de 50, 25 o 0°C.

El término oligómero de poliamida se referirá a un oligómero con dos o más enlaces amida, o en ocasiones se especificará la cantidad de enlaces amida. Un subconjunto de oligómeros de poliamida serán las poliamidas telequéricas. Las poliamidas telequéricas serán oligómeros de poliamida con altos porcentajes, o porcentajes específicos, de dos grupos funcionales de un solo tipo químico, p.ej. dos grupos amino terminales (es decir, primarios, secundarios o mezclas), dos grupos carboxilo terminales, dos grupos hidroxilo terminales (lo que también significa primarios, secundarios o mezclas), o dos grupos isocianato terminales (es decir, alifáticos, aromáticos o mezclas). Los rangos para el porcentaje difuncional que se prefieren para cumplir con la definición de telequérico son al menos 70 u 80, más deseablemente al menos 90 o 95% en moles de los oligómeros que son difuncionales en oposición a una funcionalidad mayor o menor. Las poliamidas telequéricas terminadas en amina reactiva serán oligómeros de poliamidas telequéricas en los que los grupos terminales son ambos tipos de aminas, tanto primarias como secundarias, y mezclas de las mismas, es decir, excluyendo los grupos de aminas terciarias.

Muchos de los oligómeros, telequéricos y polímeros de esta memoria descriptiva se producen mediante reacciones de condensación de grupos reactivos en el monómero o los monómeros deseados. La reacción de condensación de los grupos reactivos se definirá como la creación de enlaces químicos entre los monómeros. La porción del monómero que se incorpora al oligómero o polímero se definirá como la unidad repetitiva del monómero concreto. Algunos monómeros, tales como el ácido aminocarboxílico, o un extremo del diácido que reacciona con un extremo de una diamina, pierden una molécula de agua cuando el monómero pasa de un monómero a una unidad repetitiva de un polímero. Otros monómeros, tales como lactamas, isocianatos, aminas que reaccionan con isocianatos, grupos hidroxilo que reaccionan con isocianatos, etc. no liberan una porción de la molécula al entorno, sino que retienen todo el monómero en el polímero resultante.

Los autores de la presente invención definirán el oligómero de poliamida como una especie con un peso molecular inferior a 20.000 g/mol, p.ej. a menudo por debajo de 10.000; 5.000; 2.500; o 2.000 g/mol, que tiene dos o más enlaces amida por oligómero. Más adelante, los autores de la presente invención definirán los porcentajes preferidos de enlaces amida o monómeros que proporcionan de promedio un enlace amida por unidad repetitiva en varias especies oligoméricas. Un subconjunto de oligómero de poliamida será el oligómero telequérico. La poliamida telequérica tiene preferencias de peso molecular idénticas al oligómero de poliamida anterior. El término telequérico ha sido definido anteriormente. Múltiples oligómeros de poliamida o poliamidas telequéricas se pueden conectar con reacciones de condensación para formar polímeros, generalmente por encima de 100.000 g/mol.

En general, los enlaces amida se forman a partir de la reacción de un grupo ácido carboxílico con un grupo amina o la polimerización de apertura de anillo de una lactama, p.ej. donde un enlaces amida en una estructura anular se convierte en un enlaces amida en un polímero. En una realización preferida, una gran parte de los grupos amina de los monómeros son grupos amina secundarios o el nitrógeno de la lactama es un grupo amida terciaria. Los grupos amina secundaria forman grupos amida terciaria cuando el grupo amina reacciona con ácido carboxílico para formar una amida. Para los fines de esta descripción, el grupo carbonilo de una amida, p.ej. en una lactama, se considerará derivado de un grupo ácido carboxílico debido a que el enlace amida de una lactama se forma a partir de la reacción del grupo carboxílico de un ácido aminocarboxílico con el grupo amina del mismo ácido aminocarboxílico. La formación de amidas a partir de la reacción de grupos ácido carboxílico y grupos amina puede ser catalizada por ácido bórico, ésteres de ácido bórico, boranos, ácido fosforoso, fosfatos, ésteres fosfato, aminas, ácidos, bases, silicatos y silsesquioxanos. Los catalizadores adicionales, las condiciones, etc. están disponibles en libros de texto tales como "Comprehensive Organic Transformations" de Larock.

Los oligómeros de poliamida y las poliamidas telequéricas de esta descripción pueden contener pequeñas cantidades de enlaces éster, enlaces éter, enlaces uretano, enlaces urea, etc. si los monómeros adicionales utilizados para formar estos enlaces son útiles para el uso pretendido de los polímeros. Esto permite que otros monómeros y oligómeros se incluyan en la poliamida para proporcionar propiedades específicas, que pueden ser necesarias y no alcanzables con un oligómero de segmento de poliamida al 100%. En ocasiones, el poliéter, el poliéster o el policarbonato añadidos proporcionan, p.ej. segmentos de Tg inferior, más blandos. A veces es deseable convertir los grupos terminales carboxílicos o los grupos terminales de aminas primarias o secundarias de una poliamida en otros grupos terminales funcionales susceptibles de polimerizaciones por condensación. A veces se utiliza un iniciador para la polimerización de la cadena oligomérica de una lactama que no genera un enlace amida. A veces, se puede utilizar un poliéter como segmento o porción de una poliamida para reducir la Tg, o proporcionar un segmento blando, del oligómero de poliamida resultante. A veces, un segmento de poliamida, p.ej. difuncional con ácido carboxílico o grupos terminales amina, se puede funcionalizar con dos segmentos terminales de poliéter, v.g. de Jeffamine™ D230, para disminuir adicionalmente la Tg, o proporcionar un segmento blando en el oligómero de poliamida y crear una poliamida telequérica con grupos terminales amina o hidroxilo. A veces, un

segmento de poliamida telequímica terminado en ácido carboxílico se funcionaliza al reaccionar con un aminoalcohol, tal como N-metilaminoetanol o $\text{HN}(\text{R}^{\alpha})(\text{R}^{\beta})$ donde R^{α} es un grupo alquilo C_1 a C_4 y R^{β} comprende un grupo alcohol y un grupo alquileo C_2 a C_{12} , alternativamente R^{α} y R^{β} se pueden interconectar para formar un grupo alquileo C_3 a C_{16} que incluye una estructura cíclica y un grupo hidroxilo colgante (tal como en la 2-hidroxi metilpiperidina), cualquiera de los cuales puede crear una poliamida telequímica con grupos hidroxilo terminales. La reacción de la amina secundaria (a diferencia del grupo hidroxilo) con el ácido carboxílico puede favorecerse utilizando un exceso molar de 100% del amino alcohol y realizando la reacción a $160^{\circ}\text{C} \pm 10$ o 20°C . El exceso de alcohol amino puede eliminarse por destilación después de la reacción. En una realización, se utiliza una poliamida con un alto porcentaje de enlaces amida terciaria, tal como al menos 80% de dichos enlaces amida que se caracterizan como enlaces amida terciaria, para preparar un prepolímero telequímico, caracterizado como el producto de reacción de una poliamida terminada en hidroxilo con un poliisocianato y opcionalmente otras moléculas, donde dicha poliamida telequímica está compuesta por una o más unidades repetitivas de una lactona de 2 o 4 a 10 átomos de carbono y/o un ácido hidroxilcarboxílico de 3 a 30 átomos de carbono. En una realización, dicha lactona y/o ácido hidroxilcarboxílico se añaden después de la polimerización de una poliamida terminada en amina y se hacen reaccionar con dicha poliamida terminada en amina para convertirla en una poliamida terminada en hidroxilo por ser la unidad repetitiva terminal en uno o ambos extremos de dicha poliamida telequímica.

Como se indicó anteriormente, muchos monómeros formadores de amida crean de promedio un enlace amida por unidad repetitiva. Estos incluyen diácidos y diaminas cuando reaccionan entre sí, ácidos aminocarboxílicos y lactamas. Cuando los autores de la presente invención comentan estos monómeros o unidades repetitivas de estos monómeros, generalmente se refieren a estos monómeros, sus unidades repetitivas y sus equivalentes reactivos (es decir, los monómeros que generan la misma unidad repetitiva que el monómero nombrado). Estos equivalentes reactivos pueden incluir anhídridos de diácidos, ésteres de diácidos, etc. Estos monómeros, cuando reaccionan con otros monómeros en el mismo grupo, también crean enlaces amida en ambos extremos de las unidades repetitivas formadas. Por lo tanto, los autores de la presente invención utilizarán tanto los porcentajes en moles de los enlaces amida como los porcentajes en peso de los monómeros formadores de amida. Los monómeros formadores de amida se utilizarán para referirse a los monómeros que forman de promedio un enlace amida por unidad repetitiva en las reacciones de formación de enlace por condensación formadoras de amidas normales.

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

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

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

Cálculo de % de enlaces amida terciaria:

El % de enlaces amida terciaria del número total de enlaces amida se calculó con la siguiente ecuación:

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

dónde n es el número de monómeros,

El índice i se refiere a un cierto monómero,

- 5 w_{terc} es el número medio de átomos de nitrógeno en un monómero que forman o son parte de los enlaces amida terciaria en las polimerizaciones (nota: las aminas que forman grupos terminales no forman grupos amida durante las polimerizaciones y sus cantidades se excluyen de w_{terc}), w_{totalN} es el número medio de átomos de nitrógeno en un monómero que forman o son parte de los enlaces amida terciaria en las polimerizaciones (nota: las aminas que forman el grupo terminal no forman grupos amida durante las polimerizaciones y sus cantidades se excluyen de
- 10 w_{totalN}), y n_i es el número de moles del monómero con el índice i .

Cálculo de % de enlaces Amida:

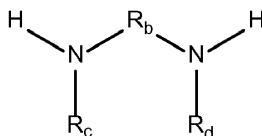
- 15 El % de enlaces amida del número total de todos los enlaces que contienen heteroátomos (enlaces que conectan hidrocarburos) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ enlace amida} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{totalN,i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{totalS,i} \times n_i)} \times 100$$

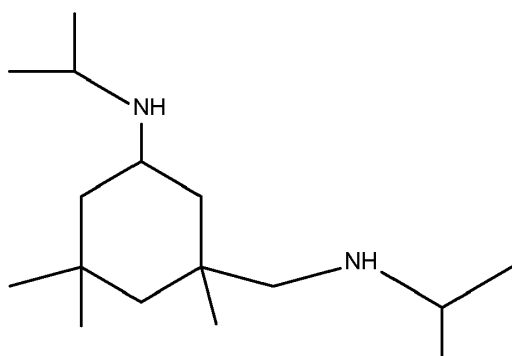
- 20 dónde w_{totalS} es la suma del número medio de heteroátomos que contienen enlaces (enlaces que conectan hidrocarburos) en un monómero y el número de heteroátomos que contienen enlaces (enlaces que conectan hidrocarburos) que se forman a partir de las polimerizaciones de los monómeros. Los "enlaces hidrocarbonados" son simplemente la porción hidrocarbonada de cada unidad repetitiva formada por enlaces continuos de carbono a carbono (es decir, sin heteroátomos tales como nitrógeno u oxígeno) en una unidad repetitiva. Esta porción hidrocarbonada sería la porción de etileno o propileno del óxido de etileno u óxido de propileno; el grupo undecilo de la dodecillactama, el grupo etileno de la etilendiamina y el grupo $(CH_2)_4$ (o butileno) del ácido adípico.
- 25

- Los monómeros formadores de amida o amida terciaria preferidos incluyen ácidos dicarboxílicos, diaminas, ácidos aminocarboxílicos y lactamas. Los ácidos dicarboxílicos preferidos son aquellos en los que la porción alquilénica del ácido dicarboxílico es un alquileno cíclico, lineal o ramificado (incluyendo opcionalmente grupos aromáticos) de 2 a 36 átomos de carbono, incluyendo opcionalmente hasta 1 heteroátomo por 3 o 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 36 átomos de carbono (el diácido incluiría 2 átomos de carbono más que la porción alquilénica). Estos incluyen ácidos grasos dímeros, ácido dímero hidrogenado, ácido sebácico, etc. En general, los autores de la presente invención prefieren diácidos con grupos alquileno más grandes, ya que generalmente proporcionan unidades repetitivas de poliamida con un valor de Tg más bajo.
- 30
- 35

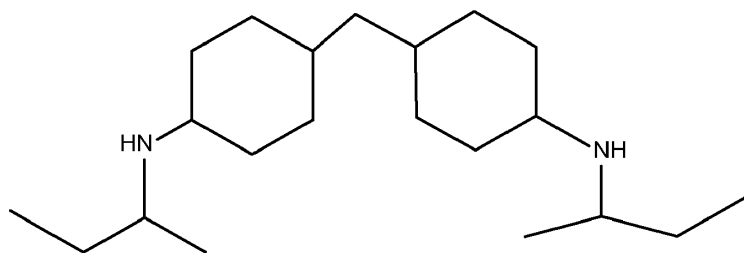
Las diaminas preferidas incluyen aquellas con hasta 60 átomos de carbono, que incluyen opcionalmente 1 heteroátomo (además de los dos átomos de nitrógeno) por cada 3 o 10 átomos de carbono de la diamina y que incluyen opcionalmente una variedad de grupos cíclicos, aromáticos o heterocíclicos siempre que uno o ambos grupos amina sean aminas secundarias, una fórmula preferida es



- 40 en donde R_b es un enlace directo o un grupo alquileno lineal o ramificado (que es o incluye opcionalmente una o varias porciones cíclicas, heterocíclicas o aromáticas) (que contiene opcionalmente hasta 1 o 3 heteroátomos por 10 átomos de carbono de la diamina) de 2 a 36 átomos de carbono y más preferiblemente 2 o 4 a 12 átomos de carbono y R_c y R_d son individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente 1 o 2 a 4 átomos de carbono o R_c y R_d se conectan entre sí para formar un solo grupo alquileno lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono u opcionalmente con uno de R_c y R_d conectado a R_b en un átomo de carbono, siendo más deseablemente R_c y R_d 1 o 2 a 4 átomos de carbono. Tales diaminas incluyen Ethacure™ 90 de Albermarle (supuestamente una N,N'-bis(1,2,2-trimetilpropil)-1,6-hexanodiamina); Clearlink™ 1000 o Jefflink™ 754, ambas de Huntsman; N-metilaminoetanol; poli(óxido de alquileno) terminado en dihidroxi, terminado en hidroxilo y amina o terminado en diamina, donde el alquileno tiene de 2 a 4 átomos de carbono y tiene pesos moleculares de 100 a 2000; N,N'-diisopropil-1,6-hexanodiamina; N,N'-di(sec-butil)fenilendiamina; piperazina; homopiperazina; y metilpiperazina. Jefflink™ 754 tiene la estructura
- 45
- 50

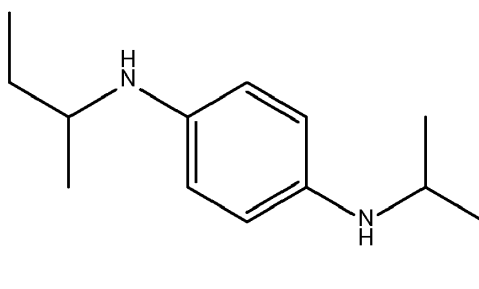


Clearlink™ 1000 tiene la estructura



5

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



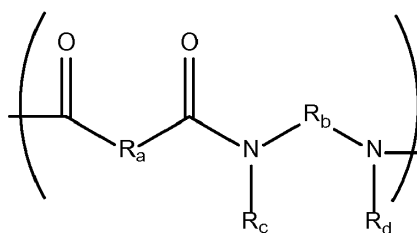
10

Las diaminas preferidas son diaminas en las que ambos grupos amina son aminas secundarias.

Las lactamas preferidas incluyen segmentos de alquileo de cadena lineal o ramificada de 4 a 12 átomos de carbono, de manera que la estructura del anillo, sin sustituyentes en el nitrógeno de la lactama, tiene de 5 a 13 átomos de carbono en total (cuando se incluye el carbonilo) y el sustituyente en el nitrógeno de la lactama (si la lactama es una amida terciaria) es un alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y, más deseablemente, un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. La dodecil lactama, dodecil lactama sustituida con alquilo, caprolactama, caprolactama sustituida con alquilo y otras lactamas con grupos alquileo más grandes son las lactamas preferidas ya que proporcionan unidades repetitivas con valores de Tg más bajos. Los ácidos aminocarboxílicos tienen la misma cantidad de átomos de carbono que las lactamas. Deseablemente, el número de átomos de carbono en el grupo alquileo lineal o ramificado entre la amina y el grupo ácido carboxílico del ácido aminocarboxílico es de 4 a 12 y el sustituyente en el nitrógeno del grupo amina (si es un grupo amina secundaria) es un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente 1 o 2 a 4 átomos de carbono. Se prefieren los ácidos aminocarboxílicos con grupos amino secundarios.

25

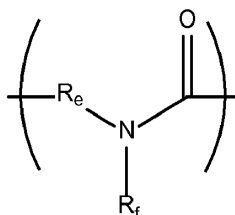
En una realización, deseablemente al menos 50% en peso, más deseablemente al menos 60, 70, 80 o 90% en peso de dicho oligómero de poliamida o poliamida telequímica comprenden unidades repetitivas de diácidos y diaminas de la estructura de la unidad repetitiva que es



5 en donde R_a es la porción alquilénica del ácido dicarboxílico y es un alquileo cíclico, lineal o ramificado (que incluye opcionalmente grupos aromáticos) de 2 a 36 átomos de carbono, que incluye opcionalmente hasta 1 heteroátomo por 3 o 10 átomos de carbono del diácido, más preferiblemente de 4 a 36 átomos de carbono (el diácido incluiría 2 átomos de carbono más que la porción alquilénica) y

10 en donde R_b es un enlace directo o un grupo alquileo lineal o ramificado (que es o incluye opcionalmente una o varias porciones cíclicas, heterocíclicas o aromáticas) (que contiene opcionalmente hasta 1 o 3 heteroátomos por 10 átomos de carbono) de 2 a 36 o 60 átomos de carbono y más preferiblemente 2 o 4 a 12 átomos de carbono y R_c y R_d son individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente 1 o 2 a 4 átomos de carbono o R_c y R_d se conectan entre sí para formar un solo grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono u opcionalmente con uno de R_c y R_d está conectado a R_b en un átomo de carbono, siendo más deseablemente R_c y R_d un grupo alquilo de 1 o 2 a 4 átomos de carbono.

15 En una realización, deseablemente al menos 50% en peso, más deseablemente al menos 60, 70, 80 o 90% en peso de dicho oligómero de poliamida o poliamida telequímica comprenden unidades repetitivas de lactamas o ácidos amino carboxílicos de la estructura.



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

25 Los oligómeros de poliamida y la poliamida telequímica descritos anteriormente son útiles para preparar prepolímeros haciendo reaccionar el oligómero de poliamida o poliamida telequímica con poliisocianatos. Los poliisocianatos se utilizarán en esta memoria descriptiva para referirse a especies que contienen isocianato que tienen dos o más grupos isocianato por molécula. De manera deseable, los oligómeros de poliamida y la poliamida telequímica tienen grupos terminales reactivos con isocianatos para formar enlaces urea y/o enlaces uretano. Los grupos químicamente reactivos con isocianatos para formar enlaces químicos se conocen como grupos de Zerewitnoff e incluyen aminas primarias y secundarias y alcoholes primarios y secundarios. El nitrógeno de la amina primaria o secundaria se une a un carbonilo del isocianato y un hidrógeno de la amina primaria o secundaria se mueve desde la amina y se une al grupo NH del isocianato. El oxígeno de un alcohol primario o secundario se une al carbonilo del isocianato y un hidrógeno del grupo hidroxilo del alcohol se mueve y se une al grupo NH del isocianato.

35 Durante la reacción de los oligómeros de poliamida o poliamidas telequímicas con los poliisocianatos, se pueden tener otras especies presentes con grupos de Zerewitnoff para reaccionar conjuntamente en la red polimérica resultante. Estas pueden ser especies de bajo peso molecular (p.ej., menos de 500 g/mol de dioles o diaminas) o especies de mayor peso molecular (p.ej., oligómeros de 500 a 5000 g/mol que se añaden para formar las fases de Tg alta o baja en el polímero resultante). Generalmente, si se desea preparar una dispersión de polímero en agua, sólo reaccionan los componentes con un desequilibrio de estequiometría entre los grupos reactivos para crear especies de peso molecular moderado denominado prepolímero con el grupo funcional presente en exceso como término dominante de la mayoría de las unidades prepoliméricas. Esto generalmente se logra manteniendo la estequiometría de los grupos isocianato con respecto a los grupos de Zerewitnoff lejos de la razón 1:1 (de modo que se producen prepolímeros terminados en isocianato o grupo de Zerewitnoff de peso molecular limitado). El peso molecular del prepolímero se mantiene bastante bajo (5000 g/mol a 100.000 g/mol), de modo que el prepolímero es líquido a temperatura ambiente o ligeramente por encima de la temperatura ambiente (generalmente hasta 40 aproximadamente 80°C). Esto facilita la mezcla del prepolímero y la dispersión del prepolímero como pequeñas partículas coloidalmente estables en agua sin que interfiera la viscosidad del prepolímero. A menudo, se utiliza un

exceso de grupos isocianato para que el prepolímero termine en isocianato.

El peso molecular del prepolímero se puede aumentar (o a veces se denomina cadena que extiende el prepolímero al polímero de uretano) después de que se elabore la dispersión del prepolímero. Esto se puede realizar añadiendo a la dispersión especies de bajo peso molecular tales como dioles, trioles, tetroles o diaminas, triaminas o tetraaminas que pueden reaccionar con prepolímeros terminados en isocianato que los unen para formar especies de peso molecular más alto. Los grupos isocianato del prepolímero también pueden reaccionar con agua en el continuo para generar gas CO₂ y grupos amina terminales en algunos de los prepolímeros. Los grupos amina en algunos de los prepolímeros pueden reaccionar con los grupos isocianato en otros prepolímeros y extender la cadena en ambas especies. Si bien los siguientes párrafos describen grupos dispersantes que pueden incorporarse al prepolímero/polímero, también es posible utilizar dispersantes y tensioactivos de tipo aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico o mezclas de los mismos para facilitar la dispersión del prepolímero/polímero en un medio continuo.

Deseablemente, se añaden especies dispersas tales como aniónicas, catiónicas, no iónicas o zwitteriónicas al prepolímero (o polímero) si se desea dispersar el prepolímero (o polímero) en una fase acuosa continua. Estas especies dispersantes ayudan a proporcionar estabilización coloidal a la fase dispersa. Si se van a incorporar grupos dispersantes tensioactivos al polímero, es deseable incluirlos en la reacción del oligómero de poliamida o poliamida telequelica (p.ej., durante la preparación del prepolímero). Los grupos dispersantes que tienen grupos activos de Zerewitinoff, que reaccionan con grupos isocianato para formar enlaces urea o uretano, son particularmente preferidos para este propósito.

Las poliureas y los poliuretanos preparados a partir de oligómeros de poliamida o poliamidas telequelicas son generalmente hidrófobos y no son intrínsecamente dispersables en agua. Por lo tanto, se incluye opcionalmente en los reactivos al menos un compuesto que mejora la dispersabilidad en agua, es decir, un monómero con una funcionalidad dispersante, que tiene al menos un grupo hidrófilo, iónico o potencialmente iónico para los polímeros de poliurea o poliuretano y prepolímeros de esta invención para ayudar a la dispersión del polímero/prepolímero en agua. Típicamente, esto se realiza incorporando un compuesto que contiene al menos un grupo hidrófilo o un grupo que puede volverse hidrófilo, por ejemplo, mediante modificaciones químicas, tales como neutralización, a la cadena de polímero/prepolímero. Estos compuestos pueden ser de naturaleza no iónica, aniónica, catiónica o bipolar o combinaciones de las mismas. Por ejemplo, se pueden incorporar al prepolímero grupos aniónicos tales como grupos ácido carboxílico y posteriormente se pueden ionizar mediante un compuesto formador de sal, tal como una amina terciaria definida más detalladamente a continuación. Los prepolímeros/polímeros aniónicamente dispersables basados en grupos ácido carboxílico generalmente tienen un índice de acidez de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 mg de KOH/gramo, típicamente de 1 a aproximadamente 40, o incluso de 10 a 35 o de 12 a 30 o de 14 a 25 mg de KOH/gramo. Otros compuestos que mejoran la dispersabilidad en agua también pueden hacerse reaccionar en la cadena principal del prepolímero a través de enlaces uretano o enlaces urea, incluyendo unidades de óxido de etileno o ureido hidrófilas laterales o terminales.

Los compuestos mejoradores de la dispersabilidad en agua de interés particular son aquellos que pueden incorporar grupos carboxilo débiles en el prepolímero. Normalmente, se obtienen a partir de ácidos hidroxicarboxílicos que tienen la fórmula general (HO)_xQ(COOH)_y, en donde Q es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, y x e y son de 1 a 3. Los ejemplos de tales ácidos hidroxicarboxílicos incluyen ácido dimetilol propanoico, ácido dimetilol butanoico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido dihidroximalico, ácido dihidroxitartárico, y similares, y mezclas de los mismos. Los ácidos dihidroxicarboxílicos son más preferidos, siendo los más preferidos el ácido dimetilolpropanoico y el ácido dimetilol butanoico.

Otro grupo de compuestos mejoradores de la dispersabilidad en agua de interés particular son los monómeros hidrófilos de cadena lateral. Algunos ejemplos incluyen polímeros y copolímeros de óxido de alquileno en los que los grupos de óxido de alquileno tienen de 2 a 10 átomos de carbono como se muestra, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos Núm. 6.897.281.

Los compuestos que mejoran la dispersabilidad en agua pueden conferir naturaleza catiónica al poliuretano. Los poliuretanos catiónicos contienen centros catiónicos integrados o unidos a la cadena principal. Dichos centros catiónicos incluyen grupos amonio, fosfonio y sulfonio. Estos grupos pueden polimerizarse en la cadena principal en forma iónica u, opcionalmente, pueden generarse mediante post-neutralización o post-cuaternización de los correspondientes radicales de nitrógeno, fósforo o azufre. Se puede utilizar la combinación de todos los grupos anteriores, así como su combinación con la estabilización no iónica. Los ejemplos de aminas incluyen N-metildietanol amina y aminoalcoholes disponibles de Huntsman con el nombre comercial Jeffcat®, tales como DPA, ZF-10, Z-110, ZR-50 y similares. Pueden preparar sales con prácticamente cualquier ácido. Los ejemplos del ácido incluyen los ácidos clorhídrico, sulfúrico, acético, fosfórico, nítrico, perclórico, cítrico, tartárico, cloroacético, acrílico, metacrílico, itacónico, maleico, acrilato de 2-carboxietilo y otros. Los agentes de cuaternización incluyen cloruro de metilo, cloruro de etilo, haluros de alquilo, cloruro de bencilo, bromuro de metilo, bromuro de etilo, bromuro de bencilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, ácido cloroacético y similares. Los ejemplos de dioles cuaternizados

incluyen cloruro de dimetildietanolamio y metanosulfonato de amonio cuaternario de N,N-dimetil-bis(hidroxiétilo). La naturaleza catiónica puede ser conferida por otras reacciones de post-polimerización tales como, por ejemplo, reacción de compuestos epoxídicos de amonio cuaternario con un grupo carboxílico de ácido dimetilolpropanoico.

- 5 Otros compuestos mejoradores de la dispersabilidad en agua adecuados incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, ácido sulfoisofáltico, polietilenglicol y similares, y mezclas de los mismos.

Aunque se prefiere el uso de compuestos potenciadores de la dispersabilidad en agua, las dispersiones de la presente invención se pueden preparar sin ellos utilizando métodos de dispersión de alto cizallamiento y estabilización con tensioactivos.

(i) Poliisocianato

15 Los poliisocianatos adecuados tienen un promedio de aproximadamente dos o más grupos isocianato, preferiblemente un promedio de aproximadamente dos a aproximadamente cuatro grupos isocianato por molécula e incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, así como productos de su oligomerización, utilizados solos o en mezclas de dos o más. Los diisocianatos son más preferidos.

20 Los ejemplos específicos de poliisocianatos alifáticos adecuados incluyen alfa, omega-alkilendiisocianatos que tienen de 5 a 20 átomos de carbono, tales como 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecano, diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, diisocianato de 2-metil-1,5-pentametileno, y similares. Se pueden utilizar poliisocianatos con menos de 5 átomos de carbono, pero son menos preferidos debido a su alta volatilidad y toxicidad. Los poliisocianatos alifáticos preferidos incluyen 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, y diisocianato de 2,4,4-trimetil-hexametileno.

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

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

35 Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados incluyen diisocianato de 4,4'-difenilmetileno, diisocianato de tolueno, sus isómeros, diisocianato de naftaleno y similares. Los poliisocianatos aromáticos preferidos incluyen diisocianato de 4,4'-difenilmetileno y diisocianato de tolueno.

40 Los ejemplos de isocianatos heterocíclicos adecuados incluyen isocianato de 5,5'-metilénbifurfurilo e isocianato de 5,5'-isopropilidénbifurfurilo.

45 Las composiciones de poliurea/uretano a base de poliamida se prepararon en forma de dispersión suspendida en agua con alto peso molecular, p.ej. Mw >80000 g/mol, alto contenido de sólidos, p.ej. 25-40% en peso, diversos tamaños de partícula, p.ej. 40-200 nm. Las dispersiones se prepararon con NMP, N-metilpirrolidona, disolvente, p.ej. 0-11% en formulación, o con procedimiento con disolvente (método exento de NMP) utilizando IPA.

50 A partir de la dispersión se formó poliurea de buena calidad, transparente, incolora (o de color amarillo muy tenue) y/o poliuretano con segmento de poliamida en forma de películas. Las películas tenían una alta resistencia a la tracción, p.ej. 2413,17-3792,12 bar (35.000-55.000 psi), elongación moderada, p.ej. 250-300%, películas.

55 Los autores de la presente invención prepararon una serie de oligómeros de poliamida a partir de ácidos difuncionales convencionales y aminas. Estos oligómeros contenían terminaciones de amina y, en reacción con diisocianatos, forman la cadena principal de poliamida-poliurea. Los elementos fundamentales de poliamida en nuevos polímeros de dispersión de los autores de la presente invención proporcionan una excelente estabilidad hidrolítica, una resistencia superior al calor y los rayos UV, y mejores propiedades mecánicas generales en comparación con los segmentos de poliéster y poliéter. Además, la terminación de la cadena en amina en estos oligómeros de poliamida forma enlaces urea (frente al enlace uretano del poliol) en reacción con isocianatos. Se sabe que estos enlaces de poliurea tienen atracciones intermoleculares más fuertes que actúan más como un verdadero polímero entrecruzado, lo que da como resultado ventajas de rendimiento sobre los uretanos, incluyendo, entre otras, una mejor resistencia a los disolventes y elasticidad.

Combinaciones convencionales con otros polímeros

Las dispersiones de esta invención se pueden combinar con polímeros compatibles y dispersiones de polímeros por

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

5 **Composiciones de Polímeros Compuestos (p.ej., poliurea/uretano con monómeros polimerizables por radicales libres) que Proporcionan una Mejor Interpenetración de las Fases**

En esta realización, se pueden utilizar uno o varios monómeros etilénicamente insaturados como disolvente para reducir la viscosidad del prepolímero durante la preparación y dispersión del prepolímero o poliurea/uretano y posteriormente polimerizar el monómero o los monómeros insaturados para formar un polímero. Los monómeros etilénicamente insaturados y otros monómeros polimerizables por radicales libres se pueden polimerizar mediante fuentes de radicales libres convencionales para formar un polímero dentro de la partícula de poliurea/uretano para formar un polímero compuesto con la poliamida de poliurea/uretano de la dispersión. Polímeros de vinilo es un término genérico para polímeros derivados de porciones sustanciales de monómeros insaturados o polímeros derivados de esos monómeros. Acrílico, a menudo considerado como un subconjunto de vinilo, se refiere al ácido acrílico, los acrilatos, que son ésteres del ácido acrílico, y los alcacrilatos, como los metacrilatos y los etacrilatos, y los polímeros de los mismos. Se pueden añadir material adicional polimerizable por radicales libres, p.ej. otros monómeros insaturados, a los monómeros vinílicos o acrílicos para la copolimerización. Estos otros monómeros pueden ser monómeros tales como anhídrido maleico, ácido maleico y otros monómeros donde el doble enlace carbono-carbono es casi tan reactivo (y copolimerizable con) como los monómeros etilénicamente insaturados. Los dienos se consideran etilénicamente insaturados y se copolimerizan tanto con la categoría amplia de monómeros vinílicos como con la categoría estrecha de monómeros acrílicos.

La polimerización dentro de las partículas de poliuretano se puede realizar formando las dispersiones acuosas de compuesto de poliurea/uretano y a continuación polimerizando monómeros adicionales mediante polimerización en emulsión o suspensión en presencia de estas dispersiones. Otra forma de preparar polímeros compuestos es incluir monómeros etilénicamente insaturados en el prepolímero de poliurea/uretano, p.ej. ya sea con los reactantes para formar el prepolímero y/o en cualquier momento antes de que se disperse el prepolímero de uretano, y hacer que este monómero se polimerice antes, durante y/o después de que el prepolímero se disperse en el medio acuoso. En una realización, el porcentaje en peso de polímero o polímeros de monómeros vinílicos basado en 100 partes de urea/uretano y vinilo combinados (o acrílico en realizaciones más restringidas) será al menos 1, 5 o 10 por ciento en peso con la cantidad complementaria de prepolímero o polímero de urea/uretano para hacer un total de 100 partes en peso. En otra realización, cuando se desean pequeñas cantidades de prepolímero o polímero de urea/uretano, el prepolímero o polímero de urea/uretano es al menos 0,1, 0,5, 1,5 o 10 por ciento en peso del peso combinado y el polímero vinílico (o acrílico en realizaciones más restringidas) es la cantidad complementaria.

En un enfoque, los monómeros etilénicamente insaturados actúan como diluyente (o plastificante) durante la formación del prepolímero. Cuando los monómeros vinílicos se utilizan como diluyente para el componente de poliurea/uretano, los monómeros vinílicos serán de aproximadamente 5 o 10 por ciento en peso a aproximadamente 50 por ciento en peso del peso combinado de la poliurea/uretano y el componente vinílico (monómero o polímero, dependiendo de si la polimerización se ha producido o no). Los materiales compuestos de poliurea/uretanos de esta invención con acrílicos se pueden preparar mediante cualquiera de estos enfoques. En una realización, las poliamidas telequéticas con grupos terminales alcohólicos son útiles para formar poliuretanos y dispersiones de poliuretano en agua con temperaturas de procesamiento más bajas y temperaturas de formación de película mínima más bajas que las dispersiones de polímeros similares donde los grupos amino secundarios están en la posición de los grupos hidroxilo terminales. Estos pueden dar como resultado mejores películas o la capacidad de incorporar más poliamida en una dispersión polimérica o poliamida de mayor punto de fusión en una dispersión polimérica. Es deseable que estos grupos terminales alcohólicos se obtengan a partir de la reacción de aminoalcoholes que tienen grupos amino secundarios con poliamidas terminadas en ácido carboxílico como se describe en el párrafo 0040. Esto se debe a que los grupos amino secundarios forman enlaces urea con di- o poliisocianatos y grupos hidroxilo para enlaces uretano con di- o poliisocianatos. Los enlaces urea dan como resultado polímeros que requieren temperaturas de procesamiento más altas y temperaturas de formación de película mínima más altas que los enlaces uretano en polímeros similares.

55 **Definición ampliada de Polímero Compuesto y/o Híbrido en dispersión en agua**

Puesto que los polímeros compuestos y/o híbridos dispersados en medios acuosos (agua) con cantidades significativas de segmentos de poliamida no se han descrito ampliamente en la bibliografía y dichos polímeros compuestos y/o híbridos pueden tener una temperatura de formación de película más baja deseable, mejor adherencia a algunos sustratos polares, mejor elongación a la rotura, mejor resistencia a la tracción, mejor retención de propiedades después del envejecimiento, etc. que las actuales composiciones de uretano y/o poliamida en el mercado. Los compuestos y/o composiciones híbridas pueden permitir que se ajuste el porcentaje en peso de unidades repetitivas de poliamida con respecto a otras unidades repetitivas (p.ej., opcionalmente segmentos de poliéter, policarbonato, poliéster, polisiloxano, etc.) en el polímero de condensación para optimizar el módulo a una

temperatura concreta o para subir o bajar la temperatura mínima de formación de película añadiendo segmentos de polímero más blandos o más duros con respecto a la poliamida. Polímero de condensación es un término genérico para los polímeros fabricados mediante el acoplamiento de grupos reactivos como amina, ácido carboxílico, isocianatos, hidroxilo, etc. para formar enlaces químicos (a diferencia de las polimerizaciones de cadena por radicales libres). Las composiciones compuestas y/o híbridas también permiten el ajuste del porcentaje en peso de poliamida aumentando el porcentaje en peso de polímero vinílico sin aumentar la cantidad de poliamida. Por lo tanto, esta tecnología proporciona diversas formas de controlar independientemente la cantidad de poliamida en las partículas compuestas, que puede tener efectos sobre la polaridad o el enlace de hidrógeno de las partículas compuestas, la tensión superficial de las partículas compuestas y/o el módulo, la resistencia a la tracción, etc. del polímero compuesto a una temperatura clave concreta.

Mediante el término compuesto y/o híbrido los autores de la presente invención pretenden incluir una variedad de mezclas de otros polímeros con un tipo de polímero rico en poliamida. Un enfoque de esta descripción es la manera de añadir segmentos de poliamida a una dispersión de polímeros en agua, de manera tal que se puedan lograr características deseables de poliamida sin algunas características perjudiciales tales como altas temperaturas de procesamiento de polímeros. Los polímeros que contienen segmentos de poliamida pueden tener otros comonómeros o segmentos de co-monomero unidos directa o indirectamente a los segmentos de poliamida. Estos comonómeros pueden incluir elementos como poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polisiloxanos, etc. Los polímeros compuestos y/o híbridos de las dispersiones compuestas y/o híbridas tienen aproximadamente los mismos rangos de tamaño de partícula que los descritos para las dispersiones de poliamida en agua.

Las dispersiones de polímero compuesto y/o híbrido pueden tener dentro del polímero que comprende segmentos de poliamida grupos estabilizadores coloidales aniónicos, no iónicos o zwitteriónicos como se describió anteriormente para las dispersiones de poliamida en agua.

En una realización, los autores de la presente invención describen una dispersión polimérica compuesta y/o híbrida en forma de partículas poliméricas híbridas dispersas en medio acuoso, dicha dispersión polimérica compuesta y/o híbrida comprende al menos 30 o 40% en peso de segmentos de poliamida derivados de la polimerización por condensación de formación de amidas de monómeros seleccionados entre diaminas, ácidos aminocarboxílicos, lactamas y ácidos dicarboxílicos, basado dicho % en peso en el peso de dicha dispersión de polímero híbrido en medio acuoso, caracterizados dichos segmentos de poliamida como el peso total de unidades repetitivas de dichos monómeros que tienen uno o varios enlaces amida terminales en uno o ambos extremos de las unidades repetitivas de dichos monómeros. Dichos enlaces amida se caracterizan por ser al menos 60, 70, 90 o 95% en moles de enlaces del tipo formado a partir de la reacción de una amina secundaria con un ácido carboxílico (es decir, un enlace amida terciaria). Los autores de la presente invención señalan que los monómeros de lactama que forman enlaces amida terciaria comienzan como enlaces amida terciaria, de anillo abierto, y a continuación forman polímeros con enlaces amida terciaria. Se pretende que el lenguaje anterior considere el enlace amida del tipo formado a partir de aminas secundarias que reaccionan con ácido carboxílico para incluir aquellas derivadas de lactamas con enlaces amida terciaria.

Las partículas compuestas también comprenden al menos el 5% en peso en base al peso de dichas partículas (en algunas realizaciones, más deseablemente, al menos el 10, 15, 20, 30 o 40% en peso) de un polímero vinílico intercalado con dichos segmentos de poliamida dentro del las mismas partículas de polímero que dichos segmentos de poliamida, en donde dicho polímero vinílico se obtiene a partir de la polimerización por radicales libres de uno o más monómeros vinílicos en presencia de dichos segmentos de poliamida (los monómeros vinílicos que se definen en este contexto por tener al menos insaturación alfa-beta y tener deseablemente de 3 a aproximadamente 30 átomos de carbono, incluyendo, pero sin limitarse a, (alc)acrilatos, ésteres vinílicos, amidas insaturadas, acrilonitrilo, dienos, estireno, monómeros de AMP, etc.) y agua. El agua puede estar presente en cantidades de aproximadamente 10, 20 o 30 por ciento en peso de la dispersión de polímero a aproximadamente 70, 80 o 90% en peso de la dispersión de polímero. Típicamente, un menor contenido de agua ahorra en los costes de envío para la misma cantidad de polímero, pero la viscosidad de las dispersiones tiende a aumentar cuando se minimiza el contenido de agua.

En una realización, es deseable que el polímero que contiene los segmentos de poliamida esté parcialmente entrecruzado para aumentar las propiedades físicas del polímero, tales como la resistencia a la tracción y el módulo. En una realización, la cantidad de grupos funcionales entrecruzables de cetona en el compuesto o polímero híbrido será de al menos 0,05 miliequivalentes por gramo de dicha dispersión de polímero, o hasta aproximadamente 1 miliequivalente, preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 miliequivalentes, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 miliequivalentes por gramo de dicha dispersión polimérica. En esa realización, los grupos cetona pueden estar en el polímero que contiene poliamida o el polímero vinílico. En otra realización, dicha dispersión de polímero compuesto o híbrido tiene al menos 10, 20, 30, 40 o 50% en peso de dichos segmentos de poliamida unidos químicamente en polímeros que comprenden de promedio uno o más grupos cetona por dicho polímero. En otra realización, dicha dispersión de polímeros comprende adicionalmente grupos hidrazina y/o hidrazida (a veces en forma de especies de bajo peso molecular y a veces en

forma de polímeros con grupos de hidrazida) en una cantidad de 10% en moles a aproximadamente 200% en moles de hidrazina y/o grupos hidrazida basándose en los moles de dichos grupos cetona. Esto proporciona una reacción química de la cetona con hidracina formando un enlace químico que puede funcionar como entrecruzamiento químico. Normalmente, cuando se añade hidracina para el entrecruzamiento, no se utiliza un exceso de hidracina debido a las posibles reacciones no deseables de la hidracina en los seres humanos. En una realización, la cantidad de grupos hidrazina o hidrazida es deseablemente de aproximadamente 20 a 100% en moles de la cantidad de grupos funcionales cetona.

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

En otra realización, dicho polímero vinílico comprende de promedio uno o más grupos cetona (más deseablemente hasta aproximadamente 1 miliequivalente, preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,5 miliequivalente, y más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 miliequivalentes por gramo de polímero vinílico en una base en peso de polímero vinílico seco) por polímero vinílico y dicha dispersión comprende adicionalmente grupos hidrazina y/o hidrazida en una cantidad de 10% en moles a aproximadamente 200% en moles basándose en los moles de dichos grupos cetona.

El entrecruzamiento de cetona-hidrazina descrito anteriormente es bien conocido en la técnica de la dispersión de uretano y polímero acrílico como agentes de entrecruzamiento eficaces para dispersiones poliméricas a aproximadamente temperatura ambiente después de la evaporación de la base volátil y cambio de pH de la solución de ligeramente alcalino a neutro o pH ácido. El autor Anthony D. Pajerski tiene varias patentes sobre uretanos y compuestos relacionados en agua entrecruzada o con aumento de peso molecular por entrecruzamiento de cetona-hidrazina. Esta tecnología también se conoce a veces como enlaces azometina.

Los agentes de entrecruzamiento auto-entrecruzables (insaturación) oxidables por aire también pueden transportarse al polímero del compuesto o dispersión híbrida. Los grupos autoentrecruzables se pueden insertar en la cadena principal del polímero mediante uno o varios polioles de ésteres de ácidos grasos insaturados que contienen hidrógeno activo (reactivo con isocianato) (p.ej., polioles modificados con aceite). La insaturación resultante en el polímero imparte capacidad de entrecruzamiento latente curable al aire, de modo que cuando una composición de revestimiento que contiene un componente de este tipo se seca al aire (a menudo combinado con una sal más seca), el revestimiento experimenta una reacción de autoentrecruzamiento. Por isocianato reactivo se quiere significar que el poliol de ácido graso insaturado contiene al menos dos grupos hidroxilo (que contienen átomos de hidrógeno activos) que están disponibles para la reacción con los grupos isocianato en el poliisocianato. Los polioles modificados con aceite empleados en la invención son convencionales en la técnica. Generalmente se producen al hacer reaccionar un alcohol polifuncional (poliol) con un aceite de secado (glicérido) o un ácido graso libre. El componente o los componentes ácido graso de los aceites de secado y ácidos grasos libres se caracterizan por contener al menos un doble enlace olefínico carbono-carbono y pueden tener dos, tres o más dobles enlaces olefínicos. La cantidad de poliol de éster de ácido graso insaturado (o aceite de secado) que se utilizará dependerá de muchos factores, tales como el grado de flexibilidad deseado en la composición final y la naturaleza y la cantidad de los otros reactivos utilizados en la formación del prepolímero, así como el Grado y velocidad de curado al aire que se desea para el polímero.

Los polioles de ésteres de ácidos grasos insaturados también se pueden obtener haciendo reaccionar un ácido graso insaturado con un compuesto que contiene un grupo epoxi. En un aspecto de la invención, los alcoholes polifuncionales que se pueden utilizar para preparar los polioles modificados con aceite generalmente contienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono. En otro aspecto de la invención, los ácidos polifuncionales y los anhídridos de ácido pueden hacerse reaccionar con alcoholes polifuncionales para obtener polioles de poliéster para su uso como un alcohol polifuncional. Tales ácidos y anhídridos útiles en este aspecto de la invención generalmente contienen de 4 a aproximadamente 36 átomos de carbono. Los ácidos grasos insaturados que se pueden utilizar en la preparación de los polioles modificados con aceite de la invención incluyen los ácidos grasos etilénicamente insaturados y poliinsaturados y sus ésteres. Los ácidos grasos pueden contener de 1 a aproximadamente 3 dobles enlaces olefínicos o más e incluyen insaturación conjugada y no conjugada. Se pretende que los ácidos grasos abarquen e incluyan todos los isómeros posicionales naturales y sintéticos con respecto a la ubicación de los dobles enlaces carbono-carbono insaturados. En otro aspecto de la invención, los ácidos grasos contienen de dos a tres enlaces dobles insaturados. Los ácidos grasos insaturados que pueden emplearse en la preparación del poliol modificado con aceite incluyen, entre otros, los formados por la hidrólisis de cualquiera de los denominados aceites de secado o semisecado, tales como aceite de linaza, aceite de semilla de amapola, aceite de tung, etc. Los ácidos grasos insaturados modificados sintéticamente también se pueden emplear en la preparación de los polioles de ésteres de ácidos grasos insaturados de la invención. Las propiedades de los ácidos grasos insaturados y sus derivados se pueden alterar por reordenamiento, es decir, isomerización, de la estructura del doble enlace, ya sea con respecto a la posición estérica o la posición en la cadena de carbono de la molécula del ácido graso.

La dispersión de polímero compuesto y/o híbrido puede comprender adicionalmente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso de alcoholes secundarios C₁ o C₃ a C₁₂ basándose en el peso de dicha dispersión para funcionar como simples componentes donadores de enlaces de hidrógeno a los segmentos de poliamida y suavizar o plastificar la composición (para mejorar la formación de película a temperaturas más bajas o menor viscosidad durante el procedimiento de dispersión). La dispersión polimérica compuesta y/o híbrida también puede comprender éteres de glicol de óxido de alqueno de menos de 300 o 400 g/mol de peso molecular en cantidades de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso de la dispersión polimérica. La dispersión de polímero compuesto y/o híbrido también puede comprender tensioactivos aniónicos, no iónicos o zwitteriónicos para ayudar a estabilizar coloidalmente la dispersión.

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

Una dispersión de polímero compuesto y/o híbrido de acuerdo con descripciones anteriores puede comprender adicionalmente enlaces urea y/o uretano unidos directa o indirectamente a uno o más de dichos segmentos de poliamida. Esto utiliza el segmento de poliamida (en donde la mayoría de los enlaces amida son enlaces amida terciaria como se comentó anteriormente) y los segmentos de poliamida están a veces o a menudo conectados con enlaces uretano o urea derivados de la reacción de poliisocianatos con grupos hidroxilo y/o amina. Por lo tanto, la cadena de los segmentos de poliamida se podría extender mediante enlaces uretano o urea. En una realización, cuando los grupos reactivos amina (primarias o secundarias) reaccionan con grupos isocianato, hay de promedio al menos 4 enlaces urea por cada 20 enlaces amida en dicho polímero. En otra realización, cuando se prefieren los enlaces uretano y se preparan a partir de la reacción de segmentos terminados en hidroxilo con grupos isocianato, hay del promedio al menos 4 enlaces uretano por cada 20 enlaces amida en dichos segmentos de poliamida.

30 Procedimientos

Las dispersiones acuosas de partículas de poliurea/uretano se preparan de acuerdo con esta invención formando el prepolímero de poliurea/uretano en ausencia sustancial de agua (ya que el agua reacciona con los grupos isocianato) y a continuación dispersando este prepolímero en el medio acuoso. Esto se puede realizar en cualquiera de los métodos conocidos en la técnica. Típicamente, la formación de prepolímero se realizará en masa o en solución polimerizando los ingredientes del prepolímero.

Una vez que se forma la mezcla de prepolímero de poliurea/uretano, opcionalmente con radicales dispersantes incorporados a dicho prepolímero/polímero, ésta se dispersa en un medio acuoso para formar una dispersión o una solución. La dispersión del prepolímero en el medio acuoso se puede realizar mediante cualquier técnica convencional de la misma manera que los prepolímeros de poliuretano preparados por 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 la polimerización en disolvente, el disolvente y otros componentes volátiles se pueden destilar opcionalmente de la dispersión final, si se desea. Cuando el prepolímero incluye suficiente compuesto que mejora la dispersabilidad en agua, p.ej. monómeros aniónicos, catiónicos y/o no iónicos, para formar una dispersión estable sin emulsionantes añadidos (tensioactivos), la dispersión se puede preparar sin tales compuestos, es decir, sustancialmente libre de tensioactivos, si se desea. La ventaja de este enfoque es que los revestimientos u otros productos elaborados a partir de poliurea/uretano sin tensioactivos de bajo peso molecular exhiben menos sensibilidad al agua, a menudo mejor formación de película y menos espumación.

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

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

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

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

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

Procedimiento de polimerización continua - Se forma un prepolímero terminado en isocianato. Este prepolímero se bombea a través de uno o varios cabezales de mezcla de alto cizallamiento y se dispersa en agua y a continuación se extiende la cadena en dichos cabezales de mezcla, o se dispersa y la cadena se extiende simultáneamente en dichos cabezales de mezcla. Esto se logra mediante múltiples flujos que consisten en prepolímero (o prepolímero neutralizado), agente neutralizante opcional, agua y extensor de cadena y/o tensioactivo opcional.

Procedimiento de alimentación inversa - Se cargan agua y uno o varios agentes de neutralización y/o una o varias aminas extensoras opcionales en el prepolímero agitando. El prepolímero se puede neutralizar antes de que se añada el extensor de cadena de agua y/o diamina.

Aditivos y Aplicaciones

Debido a que los enlaces poliamida y urea tienen temperaturas de reblandecimiento más altas que los enlaces poliéter, poliéster y uretano, es deseable incluir coadyuvantes de coalescencia en las dispersiones de prepolímeros y polímeros de esta descripción para ayudar a promover la coalescencia a la temperatura deseada de las partículas de polímero con todos y cada uno de los aditivos sólidos en las composiciones. Los agentes de coalescencia también se pueden conocer como disolventes o plastificantes, dependiendo de su función. Un coadyuvante de coalescencia son los monómeros vinílicos comentados anteriormente con combinaciones de polímeros compuestos. Los monómeros vinílicos preferidos incluyen metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de etilo y estireno. Los disolventes coalescentes incluyen dimetil éter dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, carbonato de dimetilo, alcohol isopropílico, dimetil éter de dibutilenglicol y Texanol (éster isobutírico de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol).

Los agentes de neutralización se pueden emplear opcionalmente en las dispersiones de la invención y las composiciones de revestimiento preparadas a partir de tales dispersiones. El pH de las composiciones puede variar de aproximadamente 7 a aproximadamente 10. Los agentes de neutralización adecuados incluyen, entre otros, hidróxidos alcalinos, tales como litio, sodio y potasio, y bases orgánicas, tales como amoníaco y aminas terciarias, tales como trietanolamina, aminometilpropanol, dimetiletanolamina, trimetilamina, trietilamina, morfina y mezclas de los mismos.

Agentes de entrecruzamiento

Los compuestos que tienen al menos un grupo funcional entrecruzable también se pueden incorporar a la poliurea/uretano de la presente invención, si se desea. Los ejemplos de tales compuestos incluyen aquellos que tienen grupos carboxilo, carbonilo, amina, hidroxilo, epoxi, acetoacetoxi, olefínico e hidrazida, isocianatos bloqueados y similares, y mezclas de tales grupos y los mismos grupos en formas protegidas que pueden revertirse a los grupos originales de los que se obtuvieron. Otros compuestos adecuados que proporcionan capacidad de entrecruzamiento incluyen ácido tioglicólico, ácido 2,6-dihidroxibenzoico, melamina y sus derivados, compuestos metálicos multivalentes y similares, y mezclas de los mismos.

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

Se pueden utilizar otros aditivos bien conocidos por los expertos en la técnica para ayudar a la preparación de las dispersiones de esta invención. Dichos aditivos incluyen tensioactivos, estabilizantes, antiespumantes, espesantes, agentes niveladores, agentes antimicrobianos, antioxidantes, absorbentes de rayos UV, retardantes de llama, pigmentos, colorantes y similares. Estos aditivos se pueden añadir en cualquier etapa del procedimiento de fabricación.

Las dispersiones de esta invención tienen típicamente al menos aproximadamente 20 por ciento en peso de sólidos totales en un aspecto, al menos aproximadamente 30 por ciento en peso en otro aspecto, y al menos aproximadamente 40 por ciento en peso en un aspecto adicional, y aproximadamente 45 por ciento en peso en otro

aspecto más, basándose en el peso de la composición de revestimiento total.

Como composiciones de revestimiento o adhesivos, se pueden aplicar a cualquier sustrato, incluyendo madera, metales, vidrio, tela, cuero, papel, plástico, espuma y similares, mediante cualquier método convencional que incluya cepillado, inmersión, revestimiento de flujo, pulverización y similares. .

Las composiciones de la presente invención y sus formulaciones son útiles como películas autoportantes, revestimientos sobre diversos sustratos o adhesivos con vidas útiles más largas que las composiciones de poliuretano similares u otras propiedades mejoradas.

Ejemplos de trabajo

Los oligómeros de poliamida formulados en dispersiones en agua se formularon a continuación en fórmula de revestimiento para ilustrar la conveniencia de estas poliamidas en revestimientos para madera, metal, plástico y mampostería.

Las poliamidas se formaron por primera vez de acuerdo con los procedimientos a continuación y las fórmulas de la Tabla 1.

Poliamida 1

Se cargaron ácido dimérico hidrogenado y piperazina. El reactor se calentó a continuación a 150°C durante 1 hora, y a 180°C durante 1 hora. La temperatura se incrementó a 240°C y los monómeros se polimerizaron durante 8 horas a presión atmosférica. La temperatura a continuación se redujo a 180°C. Se cargó caprolactona y se hizo reaccionar a 180°C durante 6 horas a presión atmosférica, a continuación se aplicó vacío a 180°C durante 1 hora. El producto era una pasta de color ligeramente amarillento a temperatura ambiente con un índice de acidez <3,0 mg KOH/g de polímero. Los grupos terminales eran hidroxilos.

Poliamida 2

Se cargaron ácido dimérico hidrogenado y piperazina. El reactor se calentó a continuación a 150°C durante 1 hora, y a 180°C durante 1 hora. La temperatura del reactor se incrementó a 240°C. Los monómeros se polimerizaron durante 8 horas a presión atmosférica, a continuación la temperatura se redujo a 180°C. Se cargó caprolactona y se hizo reaccionar a 180°C durante 6 horas a presión atmosférica, a continuación se aplicó vacío a 180°C durante 1 hora.

Poliamida 3

Se cargaron ácido dimérico hidrogenado, ácido sebácico y piperazina en el reactor bajo atmósfera de N₂. El reactor se calentó a continuación a 200°C y el polímero se formó durante 4 horas. El reactor se enfrió a 160°C y se añadió 2-(metilamino)etanol al reactor. El polímero continuó formándose durante 12 horas. El reactor se calentó a 200°C y se aplicó vacío durante 30 minutos. El producto era una pasta de color ligeramente amarillento a temperatura ambiente con un índice de acidez <3,0 mg KOH/g de polímero. Los grupos terminales eran hidroxilos.

Poliamida 4

Se cargaron ácido dimérico hidrogenado y piperazina. El reactor se calentó a continuación a 150°C durante 1 hora, y a 180°C durante 1 hora. La temperatura del reactor se incrementó a 240°C. Los monómeros se polimerizaron durante 8 horas a presión atmosférica, a continuación la temperatura se redujo a 180°C. Se cargó caprolactona y se hizo reaccionar a 180°C durante 6 horas a presión atmosférica, a continuación se aplicó vacío a 180°C durante 1 hora.

Poliamida 5

Se cargaron ácido dimérico hidrogenado y piperazina. El reactor se calentó a continuación a 150°C durante 1 hora, y a 180°C durante 1 hora. La temperatura del reactor se incrementó a 240°C. Los monómeros se polimerizaron durante 8 horas a presión atmosférica, a continuación la temperatura se redujo a 180°C. Se cargó caprolactona y se hizo reaccionar a 180°C durante 6 horas a presión atmosférica, a continuación se aplicó vacío a 180°C durante 1 hora.

Poliamida 6

El ácido dimérico hidrogenado y la piperazina se cargaron en el reactor bajo atmósfera de N₂. El reactor se calentó a continuación a 200°C y el polímero se formó durante 4 horas. El reactor se enfrió a 150°C y se añadió 3-amino-1-

propanol al reactor. El polímero continuó formándose durante 12 horas. El reactor se calentó a 200°C y se aplicó vacío durante 30 minutos. El producto era una pasta de color ligeramente amarillento a temperatura ambiente con un índice de acidez <3,0 mg KOH/g de polímero. Los grupos terminales eran hidroxilos.

5 Poliamida 7

Se cargaron ácido dimérico hidrogenado y piperazina. El reactor se calentó a continuación a 160°C durante 1 h, y a 180°C durante 1 h. La temperatura del reactor se incrementó a 240°C. Los monómeros se polimerizaron durante 8 horas a presión atmosférica, a continuación la temperatura se redujo a 180°C. Se cargó caprolactona y se hizo reaccionar a 170°C durante 10 h a presión atmosférica, a continuación se aplicó vacío a 200°C durante 1 h.

TABLA 1. Composiciones de poliamida

Componente		Poliamida 1	Poliamida 2	Poliamida 3
Ácido sebácico		-	-	144,9 g
Ácido dímérico		760 g	775,7 g	726,1
Piperazina		163	160,3	132,4
Monómero de caprolactona		127	114,1	-
2-(metilamino)etanol		-	-	68,3
Componente	Poliamida 4	Poliamida 5	Poliamida 6	Poliamida 7
Ácido dímérico	782,5 g	782,5 g	1152,3 g	698,4
Piperazina	159,3	159,3	129,3	171,8
Monómero de caprolactona	108,7	108,7	91,1	275,5

15 Las dispersiones de poliamida se formaron a partir de las poliamidas anteriores combinadas con poliisocianatos y monómeros dispersantes.

PD-A

20 El ácido dimetilolbutanoico y el polioli (Poliamida 1) se cargaron en el reactor de prepolímero y el ácido dimetilolbutanoico se disolvió en el polímero fundido a 90°C. A continuación se cargaron metacrilatos (metacrilato de metilo y dimetacrilato de hexanodiol) en el reactor y estuvieron seguidos de Des W y dilaurato de dibutilestano. La temperatura del reactor se ajustó a 90°C y se mantuvo a esa temperatura durante 30 minutos. El diol de cetona se disolvió en metacrilato de metilo (59% de diol) y a continuación se añadió al reactor. La temperatura del reactor se mantuvo a 90°C hasta que se alcanzó el % de NCO teórico. A continuación, la temperatura se cambió a 70°C y se añadió trietilamina, a continuación se enfrió más a 55°C y el prepolímero se dispersó en agua. Se extendió la cadena de la dispersión con el extensor de cadena en 15 minutos. A continuación, los metacrilatos se polimerizaron a 50°C durante 1,5 horas en presencia de Fe (EDTA), hidroperóxido de t-butilo y ácido eritórico. Finalmente, se añadió dihidrazida adípica. El producto era una dispersión de poliuretano acrílico de color blanco suspendida en agua.

30

PD-B

35 El ácido dimetilolbutanoico y el polioli (Poliamida 2) se cargaron en el reactor de prepolímero y el ácido dimetilolbutanoico se disolvió en el polímero fundido a 90°C. A continuación se cargaron Des W y dilaurato de dibutilestano en el reactor. La temperatura del reactor se ajustó a 90°C y se mantuvo a esa temperatura durante 30 minutos. El diol de cetona se añadió al reactor. Se añadió dimetil éter de di(propilenglicol) al reactor para ajustar la viscosidad. La temperatura del reactor se mantuvo a 90°C hasta que se alcanzó el % de NCO teórico. El dimetacrilato de hexanodiol y el metacrilato de metilo se añadieron al reactor. A continuación, la temperatura se cambió a 70°C y se añadió trietilamina, a continuación se enfrió más a 55°C y el prepolímero se dispersó en agua. Se extendió la cadena de la dispersión con la hidracina en 15 minutos. A continuación, los metacrilatos se polimerizaron a 50°C durante 1,5 horas en presencia de Fe(EDTA), hidroperóxido de t-butilo y ácido eritórico. Finalmente, se añadió dihidrazida adípica. El producto era una dispersión de poliuretano acrílico de color blanco suspendida en agua.

45 PD-C

El ácido dimetilolbutanoico y una poliamida (Poliamida 3) se pesaron en un reactor, el reactor se calentó a 90°C y se agitó hasta que el ácido dimetilolbutanoico se disolvió completamente. Se añadió carbonato de dimetilo durante la

agitación y el reactor se enfrió a 60°C. Se añadió Des W durante la agitación y el enfriamiento. Se añadió dilaurato de dibutilestano al reactor y el reactor se mantuvo a 90°C durante 1 hora o hasta que se alcanzó el % de NCO objetivo. El reactor se enfrió a continuación a 70°C y se añadió trietilamina. El reactor se enfrió adicionalmente a 55°C, se añadió isopropanol al reactor y el prepolímero preparado se dispersó en agua a temperatura ambiente (RT). Se añadió hidroxietil etilendiamina a la dispersión y la dispersión se calentó a 35°C durante 20 minutos. A continuación se extendió la cadena de la dispersión con hidracina (solución al 35% en agua) durante 15 minutos. Los disolventes y el agua se evaporaron a presión reducida a 50-55°C hasta alcanzar el contenido de sólido deseado. La dispersión final era una dispersión de color blanco de poliurea/uretano suspendidos en agua.

10 PD-D

Se pesaron ácido dimetilolbutanoico y una poliamida (Poliamida 4) en un reactor, el reactor se calentó a 90°C y se agitó hasta que el ácido dimetilolbutanoico se disolvió completamente. Se añadió carbonato de dimetilo durante la agitación y el reactor se enfrió a 60°C. Se añadió Des W durante la agitación y el enfriamiento. Se añadió dilaurato de dibutilestano al reactor y el reactor se mantuvo a 90°C durante 1 hora o hasta que se alcanzó el % de NCO objetivo. El reactor se enfrió a continuación a 70°C y se añadió trietilamina. El reactor se enfrió adicionalmente a 55°C, se añadió isopropanol al reactor y el prepolímero preparado se dispersó en agua a temperatura ambiente. Se añadió hidroxietil etilendiamina a la dispersión y la dispersión se calentó a 35°C durante 20 minutos. A continuación se extendió la cadena de la dispersión con hidracina (solución al 35% en agua) durante 15 minutos. Los disolventes y el agua se evaporaron a presión reducida a 50-55°C hasta alcanzar el contenido de sólido deseado. La dispersión final era una dispersión de color blanco de poliurea/uretano suspendidos en agua.

PD-E

Se pesaron ácido dimetilolbutanoico y una poliamida (Poliamida 5) en un reactor, el reactor se calentó a 90°C y se agitó hasta que el ácido dimetilolbutanoico se disolvió completamente. Se añadió carbonato de dimetilo durante la agitación y el reactor se enfrió a 60°C. Se añadió Des W durante la agitación y el enfriamiento. Se añadió dilaurato de dibutilestano al reactor y el reactor se mantuvo a 90°C durante 1 hora o hasta que se alcanzó el % de NCO objetivo. El reactor se enfrió a continuación a 70°C y se añadió trietilamina. El reactor se enfrió adicionalmente a 55°C, se añadió isopropanol al reactor y el prepolímero preparado se dispersó en agua a temperatura ambiente. Se añadió hidroxietil etilendiamina a la dispersión y la dispersión se calentó a 3°C durante 20 minutos. A continuación se extendió la cadena de la dispersión con hidracina (solución al 35% en agua) durante 15 minutos. Los disolventes y el agua se evaporaron a presión reducida a 50-55°C hasta alcanzar el contenido de sólido deseado. La dispersión final era una dispersión de color blanco de poliurea/uretano suspendidos en agua.

PD-F

Se pesaron ácido dimetilolbutanoico y una poliamida (Poliamida 6) en un reactor, el reactor se calentó a 90°C y se agitó hasta que el ácido dimetilolbutanoico se disolvió completamente. Se añadió dimetil éter de di(propilenglicol) durante la agitación y el reactor se enfrió a 70°C. Se añadió Des W durante la agitación y el enfriamiento. Se añadió dilaurato de dibutilestano al reactor y el reactor se mantuvo a 90°C durante 0,5 horas o hasta que se alcanzó el % de NCO objetivo. Se añadió carbonato de dimetilo al reactor para ajustar la viscosidad. El reactor se enfrió a continuación a 70°C, se añadieron trietilamina y butil éter de di(propilenglicol). El reactor se enfrió adicionalmente a 55°C, se añadió isopropanol al reactor y el prepolímero preparado se dispersó en agua a temperatura ambiente. Se añadió hidroxietil etilendiamina a la dispersión y la dispersión se calentó a 35°C durante 20 minutos. A continuación se extendió la cadena de la dispersión con hidracina (solución al 35% en agua) durante 15 minutos. La dispersión final era una dispersión de color blanco de poliurea/uretano suspendidos en agua.

PD-G

Se pesaron ácido dimetilolbutanoico y una poliamida (Poliamida 2) en un reactor, el reactor se calentó a 90°C y se agitó hasta que el ácido dimetilolbutanoico se disolvió completamente. Se añadieron dimetil éter de di(propilenglicol) y carbonato de dimetilo durante la agitación y el reactor se enfrió a 70°C. Se añadió Des W durante la agitación y el enfriamiento. Se añadió dilaurato de dibutilestano al reactor y el reactor se mantuvo a 90°C durante 30 minutos o hasta que se alcanzó el % de NCO objetivo. El reactor se enfrió a continuación a 70°C y se añadió trietilamina. El reactor se enfrió adicionalmente a 55°C y el prepolímero preparado se dispersó en agua a temperatura ambiente. Se añadió hidroxietil etilendiamina a la dispersión y la dispersión se calentó a 35°C durante 20 minutos. A continuación se extendió la cadena de la dispersión con hidracina (solución al 35% en agua) durante 15 minutos. La dispersión final era una dispersión de color blanco de poliurea/uretano suspendidos en agua.

PD-H

Se pesaron ácido dimetilolbutanoico y una poliamida (Poliamida 2) en un reactor, el reactor se calentó a 90°C y se agitó hasta que el ácido dimetilolbutanoico se disolvió completamente. Se añadieron dimetil éter de di(propilenglicol)

y carbonato de dimetilo durante la agitación y el reactor se enfrió a 70°C. Se añadió Des W durante la agitación y el enfriamiento. Se añadió dilaurato de dibutilestaño al reactor y el reactor se mantuvo a 90°C durante 30 minutos o hasta que se alcanzó el % de NCO objetivo. El reactor se enfrió a continuación a 70°C y se añadió trietilamina. El reactor se enfrió adicionalmente a 55°C y el prepolímero preparado se dispersó en agua a temperatura ambiente. Se añadió hidroxietil etilendiamina a la dispersión y la dispersión se calentó a 35°C durante 20 minutos. A continuación se extendió la cadena de la dispersión con hidracina (solución al 35% en agua) durante 15 minutos. La dispersión final era una dispersión de color blanco de poliurea/uretano suspendidos en agua.

PD-I

El ácido dimetilolbutanoico, el metacrilato de metilo y el poliol (Poliamida 7) se cargaron en el reactor de prepolímero y el ácido dimetilolbutanoico se disolvió en el polímero fundido a 90°C. A continuación el reactor se enfrió a 50°C y se cargó DesW seguido de dilaurato de dibutilestaño. La temperatura del reactor se mantuvo a 90°C hasta que se alcanzó el % de NCO teórico. La temperatura se cambió a 70°C, se añadió trietilamina, a continuación se enfrió más a 55°C, se añadió dimetacrilato de hexanodiol al reactor y el prepolímero se dispersó en agua. Se extendió la cadena de la dispersión con hidracina (solución al 35% en agua) en 15 minutos. A continuación, los metacrilatos se polimerizaron a 50°C durante 1,5 h en presencia de Fe (EDTA), hidroperóxido de t-butilo y ácido eritórbito. El producto era una dispersión de poliuretano acrílica de color blanco suspendida en agua.

TABLA 2. Dispersiones de poliamida utilizadas para preparar revestimientos o tintas

Núm. Poliamida	PD-A	PD-B	PD-C	PD-D	PD-E	PD-F	PD-G	PD-H	PD I
Poliamida 1	120,9								
Poliamida 2		123,9					282,9	294,9	
Poliamida 3			133,7						
Poliamida 4				141,8					
Poliamida 5					141,7				
Poliamida 6						283,2			
Poliamida 7									169,9
Acido dimetilolbutanoico	13,24	11,66	9,51	9,51	9,51	18,99	18,98	14,76	12,19
Desmodur W	98,45	93,41	52,14	45,89	45,90	92,53	90,54	83,11	100,8
Dimetil éter de di(propilenglicol)	-	17,2		-	-	19,9	39,9	39,9	
Dibutil éter de di(propilenglicol)						20,0			
Carbonato de dimetilo CDM			79,8	79,9	79,8	119,9	39,9		
Isopropanol			20,0	20,0	20,0				
Dilaurato de dibutilestaño (catalizador)	0,117	0,017	0,012	0,012	0,012	0,024	0,24	0,24	0,017
Trietilamina	10,84	9,54	7,13	7,14	7,13	14,26	14,24	11,08	9,98
Metacrilato de metilo	62,53	61,96	-	-	-	-	-	-	64,8
Dimetacrilato de hexanodiol	6,95	6,88	-	-	-	-	-	-	7,2
Diol de cetona	40,30	41,30	-	-	-	-	-	-	-
Dihidrazida de ácido adípico	7,45	7,63	-	-	-	-	-	-	-
Agua	625	603,0	688,3	686,8	686,6	416,7	495,1	498,3	647,6
Hidrazina (activa a 35% en peso)	14,40	14,50	5,09	5,10	5,07	7,95	10,21	9,95	16,6
Hidroxietiltilenodiamina	-	-	4,16	4,16	4,14	6,49	8,34	8,13	-
Hidroperóxido de t-butilo 4% en H ₂ O	3,47	3,44	-	-	-	-	-	-	3,52
Ácido eritórbito (2% en agua)	3,47	3,44	-	-	-	-	-	-	3,52
Fe(EDTA) mL	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	0,1

Síntesis del Diol de Cetona: Se puede preparar un diol de cetona funcional combinando los elementos 1-3 de los ingredientes siguientes en un matraz de 4 bocas equipado con un termómetro, un agitador suspendido y una entrada

de gas nitrógeno. Agitando y bajo un manto de nitrógeno, la temperatura de la mezcla de reacción puede elevarse de 100°C a 103°C y mantenerse a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, la temperatura puede elevarse a 110-114°C y mantenerse allí durante una hora adicional. Finalmente, la temperatura de la mezcla de reacción puede elevarse a 121-125°C y mantenerse a esta temperatura durante dos horas o hasta que el índice de acidez sea <1,0 (mg/g). El material final generalmente tiene un ligero color ámbar y una viscosidad de ~2200 cps a 70°C.

1	Diglicidil éter de bisfenol A (Epon 828)	331,4g
2	Ácido levulínico	202,1
3	Trifenilfosfina (TPP)	4,0

En estos ejemplos, se utilizaron los siguientes reactivos: Se preparó un revestimiento acuoso comenzando con la dispersión de la invención PD-A y PD-B. Se añadieron agua y BYK™ 349 (tensioactivo) a la dispersión, y a continuación se añadió una mezcla de N-butil éter de dipropilenglicol (co-disolvente DPnB) y agua agitando y a continuación se añadió Tego™ Airex 902W (desespumante) a toda la mezcla bajo agitación moderada. A continuación, estos revestimientos se dejaron mezclando durante al menos 15 min y se etiquetaron como Revestimiento I y Revestimiento II respectivamente. Se realizó una formulación similar utilizando una dispersión de poliuretano de alta calidad que contenía NMP. El polímero de partida tiene aproximadamente 37% en peso de sólidos, una temperatura de formación de película mínima de menos de 5°C, una viscosidad Brookfield, 25°C de 500 cps máx (utilizando un husillo núm. 3), una resistencia a la tracción de 330,95 bar, módulo a 100% de 227,52 bar, y una elongación a la rotura de más de 180%. Esta formulación de revestimiento de una dispersión de uretano de primera calidad se etiquetó como Revestimiento III. Si los polímeros de poliamida pudieran funcionar tan bien o mejor que el poliuretano comercial, serían competitivos comercialmente. Todas las fórmulas se prepararon para que tuvieran aproximadamente 30% en peso de sólidos totales y tienen menos de 275 gramos por litro de compuestos orgánicos volátiles de acuerdo con el método de EPA 24.

Las propiedades físicas iniciales del revestimiento I y el revestimiento II, como la viscosidad y el pH, se midieron a 25°C. Las formulaciones se incubaron a continuación durante 1 semana a 52°C, momento en el que se volvieron a medir las propiedades. Esto es para proporcionar una indicación de si las fórmulas resistirían estar en un estante de una tienda durante largos períodos de tiempo. Los resultados de estas evaluaciones se encuentran en la tabla 3 a continuación.

TABLA 3. Viscosidad de revestimientos formulados con envejecimiento

Formulación o Número de Polímero	Viscosidad inicial	Horno envejecido a 52°C.			
		1 semana	2 semanas	3 semanas	4 semanas
Revestimiento I	69,4	51,9	42,7	37,3	49,1
Revestimiento II	31,4	35,6	31,9	30,6	24,3
PD-A	8,5	8,4	8,2	8,2	8,1
PD-B	8,3	8,2	8,1	8	7,9

La apariencia de un revestimiento de madera es extremadamente importante para la industria. Un revestimiento debe formar una buena película continua a bajas temperaturas, y el revestimiento debe ser capaz de producir acabados de alto brillo (>80 Unidades de Brillo). Para probar esto, cada revestimiento se aplicó en 2 tarjetas Leneta Form 1B, utilizando una barra Bird de 0,076 mm (3 mill) para lograr un espesor de película seca de aproximadamente 0,025 mm (1 mil). Una tarjeta revestida se colocó inmediatamente en una cámara ambiental a 4,4°C y 50% de humedad relativa. La otra se dejó secando a temperatura ambiente. El brillo se midió en la cartulina que se dejó curando a temperatura ambiente después de 24 horas. Los resultados de estos están en la Tabla 4.

Tabla 4. Formación de Película y Brillo de los Revestimientos

Número de Formulación	Polímero	Porción no Sellada a 4,4°C de Cartulina - Pasa/No Pasa	Porción no Sellada a 4,4°C de Cartulina - Puntuación	Porción Sellada a 4,4°C de Cartulina Pasa/No Pasa	Porción no Sellada a 4,4°C de Cartulina -Puntuación	Cartulina de Color Negro Sellada a RT - Pasa/No Pasa	Cartulina de Color Negro Sellada a RT - Puntuación	Brillo Medio a 60°
Revestimiento III	Dispersión de uretano de primera calidad (control)	Pasa	4	Pasa	5	Pasa	5	94,4
Revestimiento I	PD-A	Pasa	5	Pasa	5	Pasa	5	82,6
Revestimiento II	PD-B	Pasa	5	Pasa	5	Pasa	5	96,1

5 La dureza es otra propiedad importante de los revestimientos de madera. Es importante que el revestimiento sea duro para proteger la madera de las muescas y la abrasión. La dureza se prueba utilizando la amortiguación de péndulo ISO 1522. Cuanto mayor sea el número, más duro será su revestimiento. Se preparan aplicaciones de 0,076 mm de cada recubrimiento sobre 2 paneles Q de aluminio y se dejan a temperatura ambiente. Se toman 3 mediciones en cada panel a los 1, 7 y 14 días. Los resultados medios se pueden observar en la Tabla 3. La resistencia a las marcas negras de suelas es importante para los revestimientos de madera que se utilizarán en los suelos para resistir las marcas negras de las suelas de las en los suelos deportivos. El coeficiente de fricción también es un aspecto importante para los revestimientos de suelos, de modo que no sean demasiado resbaladizos o pegajosos. Los resultados de estas pruebas también se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores de dureza, resistencia a las marcas negras de suelas y COF medio.

Numero de formulación	Polímero	1 dureza del día	7 días de dureza	14 días de dureza	Marcas de suelas negras	COF medio
Revestimiento III 63A	Dispersión de uretano de primera calidad (control)	42	64	67	7	0,60
Revestimiento I	PD-A	58	89	88	8	0,60
Revestimiento II	PD-B	61	92	98	7	0,60

15 Se prepararon paneles de madera de arce aplicando cada formulación de revestimiento a secciones separadas de dicho panel utilizando un cepillo de espuma. Se aplicaron tres capas y los paneles se dejaron secando al aire durante al menos 2 horas entre capas. La primera y segunda capas se lijaron ligeramente para proporcionar una superficie lisa para la siguiente capa, ya que puede producirse granulación al aplicar un revestimiento de base acuosa a la madera.

20 La resistencia química es importante para cualquier revestimiento de madera para proteger la madera de la decoloración y evitar dañar el revestimiento protector. Se colocan pequeñas manchas de los productos químicos en los tableros recubiertos durante diferentes períodos de tiempo (como se indica en las Tablas 6a y 6b). A continuación se eliminan los productos químicos, el revestimiento tiene una hora para recuperarse antes de que se puntúe basándose en su apariencia e integridad de la película. Se han probado trece productos químicos y artículos para el hogar que se sabe que dañan las superficies de madera con los resultados de las Tablas 6a y 6b.

Tabla 6a. Resistencia del Revestimiento a Productos Químicos Domésticos - Parte I

		Vinagre Heinz 20 horas		Ketchup Heinz 20 horas		Café 20 horas		Etanol del 50% 20 horas		Resistencia a amoníaco al 28% 1 hora		Mostaza Frances a 1 hora		IPA 1 hora	
		Apariencia	Película	Apariencia	Película	Apariencia	Película	Apariencia	Película	Apariencia	Película	Apariencia	Película	Apariencia	Integridad de la Película
Revestimiento III	Dispersión de poliuretano de primera calidad (control)	10	10	10	10	7	10	10	9	5	9	7	10	10	10
Revestimiento I	PD-A	10	10	10	10	9	10	9	8	10	10	9	10	9	9
Revestimiento II	PD-B	10	10	10	10	9	10	2	6	9	9	8	10	9	8

Tabla 6b. Resistencia del Revestimiento a Productos Químicos Domésticos - Parte II

		Windex 1 hora		Limpiador 409 1 hora		Protector solar Coppertone 1 hora		Deet 1 hora		Vino Tinto Sutter Home 1 hora		Agua DI 1 hora	
		Apariencia	Integridad de la película	Apariencia	Integridad de la película	Apariencia	Integridad de la película	Apariencia	Integridad de la película	Apariencia	Integridad de la película	Apariencia	Integridad de la película
Revestimiento III	Dispersión de poliuretano de primera calidad (control)	5	9	4	9	8	10	10	10	8	9	5	8
Revestimiento I	PD-A	10	10	10	10	9	10	9	8	10	10	9	10
Revestimiento II	PD-B	10	10	10	10	9	10	2	6	9	9	8	10

Se preparó una mezcla de n-Butil éter de dipropilenglicol (DPnB) y Acetato de metil éter de dipropilenglicol (DPMA), a continuación se añadió a varias dispersiones de poliuretano de la invención, incluyendo PD-C, PD-D, PD-E, PD-F, PD-G, y PD-H. Después se añadió una solución de Bayhydur 305 en Dimetil Éter de Dipropilen Glicol (DMM) a cada sistema de dispersión con agitación. También se añadió a cada dispersión BYK 349. Todas las fórmulas se prepararon para que tuvieran aproximadamente 35% en peso de sólidos totales y aproximadamente 250 gramos por litro de compuestos orgánicos volátiles de acuerdo con el método EPA 24. La muestra individual se extrajo sobre sustratos de acero laminados en frío con imprimación epoxídica. El espesor de la película seca es de 50,8-63,5 µm sobre el imprimador epoxídico. Los paneles con revestimientos se secaron a temperatura ambiente durante otros 7 días o se cocieron a 65°C durante 20-30 minutos, después de un secado inicial al aire durante medio día.

La adherencia del revestimiento al sustrato, la resistencia a la corrosión (óxido, arrastre del trazo), la dureza y la resistencia química son las principales características clave requeridas para las aplicaciones de protección de metales. Los paneles revestidos se probaron mediante corte de rayado cruzado y cinta (ASTM D3359) para evaluar la adherencia. La eliminación de 5B es 0 por cinta después del corte, la eliminación de 4B es de 1 a 5% por cinta y la eliminación de 3B por 6-15% por cinta. La adherencia del revestimiento también se probó después de que los paneles se sumergieran en agua desionizada durante 3-9 días (adhesión en húmedo). Los paneles revestidos también se colocaron en una cámara de niebla salina (ASTM B117-09) para probar la resistencia a la corrosión. El óxido se evalúa de acuerdo con la norma ASTM D610. Los arrastres de trazo en los revestimientos se midieron mediante niebla salina de acuerdo con la norma ASTM D1654. Los paneles con los mismos revestimientos también se colocaron en la cámara de humedad (ASTM D2247), y el óxido de cada sistema de revestimiento se evalúa en consecuencia. Se utilizaron lápices convencionales para probar la dureza de los revestimientos en paneles de acuerdo con la norma ASTM D3363. Las pruebas de resistencia química se realizaron al poner en contacto los revestimientos con productos químicos incluyendo gasolina, diesel, líquido de frenos, fluido hidráulico, metil etil cetona (MEK) y crema protectora solar. La norma ASTM D2247 se utiliza como referencia para esta prueba.

Los resultados de las pruebas se enumeran en la tabla siguiente.

Tabla 7. Resultados de Revestimiento en la Prueba de Niebla Salina

Polímero	Adherencia en seco	Adherencia en húmedo	Área oxidada en niebla salina	Arrastre de trazo en niebla salina	Dureza de Lápiz	Resistencia Química, mancha/dañó	Humedad
		La mejor	La mejor	El mejor	Rayado/ Muesca	Mejor 60/60	La mejor
PD-C	58	día 3 4B	1015 h sin óxido	1015 2,0 mm	1B/3H	52/45	N/A
PD-D	58	día 3 4B	1005 h sin óxido	1005 1,1 mm	HB/2B	58/45	1005 h sin óxido
PD-E	58	día 5 5B	1000 h sin óxido	1015 1,1 mm	1H/3H	53/51	1005 h sin óxido
PD-F	58	día 9 4B	1000 h sin óxido	1005 2,0 mm	1H/3B	52/49	716 h sin óxido
PD-G	58	día 9 5B	1000 h sin óxido	1005 1,6 mm	1B/3H	50/46	716 h sin óxido
PD-H	58	día 4 4B	1000 h 0,1 óxido	1005 1,6 mm	3B/1H	52/51	716 h sin óxido

Resistencia a la adherencia a neumáticos calientes en húmedo

Se aplicaron dos capas de resina que se muestran en la Tabla 8 sobre hormigón liso Tipo 1, con un tiempo de secado de 2 horas entre capas. Los paneles de hormigón se secaron a temperatura ambiente durante 3 días. Las piezas de los neumáticos se colocaron en un baño de agua a 60°C (140°F) durante 1,5 horas para simular piezas de neumáticos calientes. Se colocó una estopilla húmeda sobre la superficie del panel de hormigón revestido durante 1 hora para humedecer el hormigón. La estopilla se retiró de la superficie del panel de hormigón. El panel se colocó boca arriba en la plataforma de la Prensa Pico. Se retiraron del baño las piezas de neumáticos calientes y se colocaron sobre el hormigón revestido. Utilizando la Prensa Pico, se aplican 0.2758n MPa (40 psi) de presión (según

el área de superficie de las piezas de neumático) a los paneles de hormigón durante 24 horas a 25°C. Después de retirar los paneles de hormigón de la prensa, las muestras se clasifican en función de su impresión, adherencia y cambio de brillo.

5 Formulación para resistencia a la adherencia a neumáticos calientes

La formulación para las resinas NC utilizó coadyuvante de coalescencia de glicol éter DPnB a VOC de 200 g/L. El porcentaje de sólidos en volumen de la dispersión se ajustó al 30%. Se seleccionaron aziridina PZ33 y Bayhydur 305 (poliisocianato) para los agentes de entrecruzamiento y se seleccionó Coatosil MP-200 para el endurecedor. El agente de entrecruzamiento se añadió posteriormente en peso seco a 3,5% en peso. El endurecedor se añadió posteriormente en peso húmedo al 0,5% en peso. El control fue un revestimiento de poliacrilato autoentrecruzable para la formulación de hormigón con y sin el endurecedor a 0,5% en peso después de la adición.

La Tabla 8 a continuación demuestra la adherencia a, y resistencia al desgaste frente a neumáticos de automóviles.

Tabla 8. Resultados de Revestimiento en la Prueba de Adherencia a neumáticos calientes

Polímero	Agente de Entrecruzamiento	Silano	Adherencia a Neumáticos Calientes
PD-I	ninguno	ninguno	Pasa
Nuevo copolímero PD-I	ninguno	MP200 (0,5%)	Pasa
PD-I	AZ (3,5%)	ninguno	Pasa
PD-I	AZ (3,5%)	MP200 (0,5%)	Pasa
PD-I	Bay305 (3,5%)	ninguno	Pasa
PD-I	Bay305 (3,5%)	MP200 (0,5%)	Pasa
Polímero acrílico autoentrecruzable	ninguno	ninguno	No pasa
Polímero acrílico autoentrecruzable	ninguno	MP200 (0,5%)	No pasa

A menos que se indique lo contrario, todos los valores porcentuales y de formulación están en una base molar. A menos que se indique lo contrario, todos los pesos moleculares son pesos moleculares medios numéricos. A menos que se indique lo contrario, se debe interpretar que cada producto químico o composición a la que se hace referencia en la presente documento es un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales similares que normalmente se considera que están presentes en la calidad comercial.

REIVINDICACIONES

1. Una imprimación, revestimiento pigmentado, revestimiento transparente, revestimiento superior o imagen en forma de película sobre un sustrato, comprendiendo dicha película un aglutinante y opcionalmente pigmento y opcionalmente una carga, caracterizándose dicha película como una película seca de una dispersión polimérica acuosa que comprende dicho aglutinante, en donde al menos 30% en peso de dicho aglutinante en la película son unidades repetitivas de amida caracterizadas por tener un enlace amida en uno o más extremos de cada unidad repetitiva, obteniéndose dichas unidades repetitivas de amida a partir de condensación de amida o polimerización de apertura de anillo de monómeros seleccionados entre monómeros de ácido dicarboxílico, lactama, ácido aminocarboxílico y diamina, en donde al menos 60% en moles de los enlaces amida del polímero aglutinante son enlaces amida terciaria, caracterizándose dichos enlaces amida terciaria como nitrógeno con un grupo carbonilo y dos grupos hidrocarbonados unidos químicamente a dicho nitrógeno de dicho enlace amida terciaria, y en donde al menos 5% en peso de dicho aglutinante son unidades repetitivas caracterizadas como unidades repetitivas derivadas de poliisocianatos que han reaccionado con grupos hidroxilo o amina para tener enlaces urea o uretano en dos o más extremos de cada unidad repetitiva derivada de poliisocianatos.
2. Una película sobre un sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el aglutinante comprende adicionalmente enlaces de poliéter, poliuretano, poliurea y poliéster.
3. Una película sobre un sustrato de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde dicho aglutinante comprende al menos 40, 50, 60, 70, 80 o 90% en peso de dichas unidades repetitivas de amida que tienen dichos enlaces amida por unidad repetitiva, siendo dichos enlaces amida de la condensación de un ácido carboxílico con un grupo nitrógeno.
4. Una película sobre un sustrato de acuerdo con la reivindicación 3, en donde al menos 70, 80 o 90% en moles de los enlaces amida del polímero aglutinante son enlaces amida terciaria.
5. Una película sobre un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha película comprende adicionalmente al menos un pigmento, al menos un colorante o al menos una carga, deseablemente en una cantidad de al menos 1, 2 o 3% en peso basado en el peso de la película seca.
6. Una película sobre un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha película está en forma de una imprimación o sellador entre el sustrato y un revestimiento pigmentado adicional.
7. Una película sobre un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicha película es un revestimiento transparente, preferiblemente en donde dicha película es un revestimiento transparente aplicado sobre un revestimiento pigmentado.
8. Una película sobre un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha película se caracteriza por haber sido aplicada mediante cepillado, laminado, inmersión, aplicación mediante paños, pulverización, revestimiento de polvo, revestimiento de cortina o revestimiento de barra en T.
9. Una película sobre un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos 50% en moles de las unidades repetitivas de poliamida son unidades repetitivas de amida alifática en lugar de unidades repetitivas aromáticas.
10. Una película sobre un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha película se aplicó a partir de una dispersión polimérica antes del secado y se estabilizó coloidalmente en dicha dispersión a través de grupos estabilizadores aniónicos, catiónicos o no iónicos, o combinaciones de los mismos.
11. Una película sobre un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde
- (i) dicho sustrato es un sustrato metálico, preferiblemente
 - (ii) dicho sustrato es un metal seleccionado entre hierro, acero, cobre, aluminio y aleaciones que tienen al menos 50% en peso de hierro o aluminio, o
 - (iii) dicho sustrato de mampostería se selecciona entre hormigón, mortero, ladrillo, piedra u otro material estructural inorgánico, o
 - (iv) dicho sustrato se selecciona entre madera o combinaciones de madera y plástico, preferiblemente en donde dicho sustrato es un plástico o un material compuesto que comprende plástico.
12. Una película sobre un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho aglutinante está entrecruzado, preferiblemente en donde dicho aglutinante está entrecruzado con un poliisocianato, aziridina, carbodiimida, poliepóxido, o derivados de los mismos, o en donde dicho aglutinante está entrecruzado con un agente de entrecruzamiento de tipo azometino.

13. Una película sobre un sustrato rígido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde
- (i) dicho sustrato y dicha película comprenden una superficie de suelo o terraza,
 - (ii) dicho sustrato y dicha película comprenden una superficie de construcción exterior, preferiblemente un metal, madera, mampostería o material compuesto que comprende plástico, paredes de edificios, molduras de puertas y ventanas, o superficies de techos, o
 - (iii) dicho sustrato y dicha película comprenden un vehículo de transporte, preferiblemente camión, automóvil, tren o bote.
- 5
- 10 14. Una película sobre un sustrato rígido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho aglutinante tiene una elongación a la rotura de 50% a 300%.