

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 961 502**

51 Int. Cl.:

C08G 18/83	(2006.01)	C08G 18/44	(2006.01)
C08G 18/70	(2006.01)	C08G 18/40	(2006.01)
C08F 290/06	(2006.01)		
C08F 283/00	(2006.01)		
C09D 175/04	(2006.01)		
C08G 18/48	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/12	(2006.01)		
C08G 18/67	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2014** **PCT/US2014/047619**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2015** **WO15030955**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2014** **E 14840195 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023** **EP 3039049**

54 Título: **Polímero autorreticulable y dispersión acuosa que comprende partículas del mismo**

30 Prioridad:

26.08.2013 CN 201310377456

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2024

73 Titular/es:

SWIMC LLC (100.0%)
101 West Prospect Avenue
Cleveland, Ohio 44115, US

72 Inventor/es:

CHEN, XIAORUI;
WANG, TAO y
DUAN, GANG

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 961 502 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

Polímero autorreticulable y dispersión acuosa que comprende partículas del mismo

5 Campo técnico

La presente descripción se refiere a un polímero autorreticulable y proceso para la preparación del mismo. En particular, la presente descripción se refiere a un polímero a base de poliuretano autorreticulable y a una dispersión acuosa que contiene partículas del polímero autorreticulable, que es útil en composiciones de revestimiento acuoso, por ejemplo, como aglutinante. La presente descripción se refiere además al proceso para la preparación de la composición de revestimiento acuoso, y a composiciones de revestimiento acuoso que comprenden la dispersión acuosa.

Antecedentes

Una dispersión acuosa del polímero de poliuretano ha encontrado un uso extensivo en aplicaciones de revestimiento para sus propiedades ventajosas únicas, que incluye una buena adhesión a diversos sustratos tales como metal, plásticos, y sustratos de madera, buena resistencia al desgaste, elasticidad y tenacidad, etc.

Sin embargo, el polímero de poliuretano tiene las desventajas tales como alto coste, mala resistencia a la intemperie, poca resistencia al agua, y mala resistencia a los álcalis. Para mejorar las propiedades del polímero de poliuretano, usualmente se modifica con polímeros de vinilo, tales como polímeros (met)acrílicos. Convencionalmente, el proceso para la modificación comprende la polimerización con radicales libres de monómeros de vinilo con un prepolímero de uretano que contiene funcionalidad etilénicamente insaturada para formar un polímero híbrido de uretano-vinilo. Tal tipo de polímero híbrido de uretano-vinilo combina las ventajas de los polímeros de poliuretano y vinilo y, por lo tanto, tiene una amplia perspectiva de aplicación.

En la actualidad, todavía existe la necesidad de un polímero híbrido de uretano-vinilo mejorado y también una dispersión acuosa que comprenda partículas de tal polímero híbrido en la industria del revestimiento.

CN 101544738 A describe una resina acrílica de poliuretano soluble en agua autorreticulada a temperatura ambiente y un método de preparación y una aplicación del mismo.

Resumen

En un aspecto de la presente invención, se proporciona un polímero autorreticulable según la presente reivindicación 1.

Preferentemente, la relación molar equivalente del grupo funcional hidrazida y el grupo funcional carbonilo está en el rango de 1:2 a 2:1.

En un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una dispersión acuosa que comprende al menos partículas del polímero autorreticulable como se describe en la presente descripción, en donde la dispersión acuosa está sustancialmente libre de hidrazina o polihidrazida libre.

En otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de la dispersión acuosa según la presente reivindicación 10.

En otro aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento, que comprende el polímero autorreticulable o la dispersión acuosa como se describe en la presente descripción como una resina polimérica, y aditivos adicionales.

En aún otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un sustrato aplicado sobre el mismo con la composición de revestimiento como se describe en la presente descripción o un revestimiento formado a partir de la composición de revestimiento. Preferiblemente, el sustrato comprende sustratos a base de madera que contienen taninos, sustratos plásticos o sustratos metálicos.

El polímero autorreticulable de la invención como se describe en la presente descripción tiene tanto un grupo funcional hidrazida como un grupo funcional carbonilo capaz de reaccionar con el grupo funcional hidrazida. El polímero autorreticulable, cuando está comprendido por una composición de revestimiento, puede someterse a una reacción de autorreticulación para acumular una estructura de red durante o después de la formación de película de la composición de revestimiento, proporcionando de este modo el revestimiento obtenido con propiedades de revestimiento mejoradas tales como resistencia al desgaste, resistencia, etc.

Los detalles de una o más realizaciones de la invención se expondrán en la descripción siguiente.

Definiciones seleccionadas

Como se usa en la presente descripción, el término “polímero” se refiere a una macromolécula que comprende una pluralidad de unidades que se derivan práctica o conceptualmente de moléculas que tienen un peso molecular inferior. Usualmente, el término “polímero” puede describir aquellas macromoléculas que tienen un peso molecular relativamente alto, en donde el efecto sobre sus propiedades mediante la adición o eliminación de una o varias unidades es insignificante (pero no es siempre el caso, por ejemplo, donde alguna propiedad del polímero depende críticamente de los detalles finos de la estructura molecular). En particular, en la presente descripción, el efecto de los grupos terminales del polímero en sus propiedades físicas es insignificante.

Como se usa en la presente descripción, el término “prepolímero” se refiere a una sustancia formada a partir de la reacción de monómeros y que tiene un peso molecular relativamente medio y funcionalidades reactivas. Tal funcionalidad reactiva comprende, aunque no de forma limitativa, una funcionalidad etilénicamente insaturada tal como un doble enlace carbono-carbono; una funcionalidad de isocianato; una funcionalidad de hidroxilo; una funcionalidad carboxílica; y así sucesivamente.

Cuando se usa en el contexto de “un polímero autorreticulable”, el término “autorreticulable” significa la capacidad de una molécula polimérica de participar en la reacción de reticulación intramolecular y/o intermolecular para formar un enlace covalente en ausencia de cualquier agente de reticulación externo. Generalmente, tal reacción de reticulación tiene lugar entre las funcionalidades reactivas complementarias de una molécula polimérica autorreticulable sola y/o dos moléculas poliméricas autorreticulables separadas.

Cuando se usa en el contexto de “un polímero autorreticulable”, la frase “un grupo funcional carbonilo capaz de reaccionar con un grupo funcional hidrazida” se refiere a cualquier grupo funcional carbonilo que es capaz de reaccionar con un grupo funcional hidrazida para formar un enlace metilenimina ($-\text{CH}=\text{N}-$), que incluye, aunque no de forma limitativa, un grupo carbonilo aldehído y un grupo carbonilo cetona.

Como se usa en la presente descripción, la frase “un compuesto etilénicamente insaturado” se refiere a cualquier compuesto que contiene un grupo etilénicamente insaturado ($\text{C}=\text{C}$). Como se usa en la presente descripción, la frase “un compuesto etilénicamente insaturado adicional” (es decir, un compuesto etilénicamente insaturado distinto de la fórmula I y la fórmula II) comprende cualquier compuesto etilénicamente insaturado capaz de experimentar polimerización con radicales libres, que incluye, aunque no de forma limitativa, estirenos, haloalquenos, acetato de vinilo, y (met)acrilatos.

Como se usa en la presente descripción, la frase “un resto orgánico” se refiere a una porción derivada de un compuesto orgánico que comprende carbono, hidrógeno, y opcionalmente oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, etc. Cuando se usa en el contexto del grupo puente representado por “Bg”, el átomo del resto orgánico divalente que se une directamente a $-\text{CO}-\text{L}$ no es un heteroátomo cuya electronegatividad es mayor que la del átomo de carbono, p. ej., átomo de oxígeno o nitrógeno, para garantizar la reactividad del grupo carbonilo aldehído (cetona) con una hidrazida. Preferiblemente, el átomo del resto orgánico divalente que se une directamente a $-\text{CO}-\text{L}$ es un átomo de carbono. Como ejemplo adecuado del resto orgánico divalente, se proporciona $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ o $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-$.

Cuando se usa en el contexto de “un polímero autorreticulable”, la frase “un hidrocarbilo saturado divalente” se refiere a cualquier hidrocarbilo saturado divalente que tiene una estructura de cadena lineal, ramificada, o cíclica y que está libre de una funcionalidad insaturada que es un doble enlace carbono-carbono $-\text{C}=\text{C}-$ o triple enlace $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (pero un doble enlace carbono-carbono en un anillo aromático excluido). Un ejemplo adecuado del hidrocarbilo saturado divalente comprende metileno, etileno, propileno, tetrametileno, pentametileno, propileno de 1,3-dimetil, propileno de 2,2-dimetil, pentametileno de 3-metil, ciclohexeno, propileno de 1-isopropil-2,2-dimetil, o fenileno $-\text{C}_6\text{H}_4-$.

Como se usa en la presente descripción, la frase “una dispersión acuosa” se refiere a una suspensión estable de partículas poliméricas en un medio líquido acuoso, opcionalmente estabilizada con la ayuda de un coadyuvante de la dispersión adecuado, tal como un agente tensioactivo.

Cuando se usa en el contexto de “una dispersión acuosa”, la frase “sustancialmente libre” de algún compuesto libre significa que la dispersión acuosa contiene menos que 1000 partes por millón (ppm) del compuesto; la expresión “esencialmente libre” de algún compuesto libre significa que la dispersión acuosa contiene menos que 100 partes por millón (ppm) del compuesto; la frase “esencialmente libre completamente” de algún compuesto libre significa que una dispersión acuosa contiene menos que 5 partes por millón (ppm) del compuesto; la frase “completamente libre” de algún compuesto libre significa que la dispersión acuosa contiene menos que 20 partes por mil millones (ppb) del compuesto.

A lo largo de la presente descripción, donde se describen las composiciones que tienen, que incluyen, o que comprenden componentes o fracciones específicos, o donde los procesos se describen como que tienen, que incluyen, o que comprenden etapas de proceso específicas, se contempla que las composiciones o procesos como se describen en la presente descripción pueden comprender además otros componentes o fracciones o etapas, ya sea que se

mencionan o no específicamente en esta descripción, siempre que tales componentes o etapas no afecten a las características básicas y novedosas de la invención, pero también se contempla que las composiciones o procesos puedan consistir esencialmente en, o consistir en, los componentes o etapas citados.

5 Los términos “preferido/a” y “preferiblemente” se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar ciertos beneficios, en determinadas circunstancias. Sin embargo, también pueden preferirse otras realizaciones, en las mismas u otras circunstancias. Además, la mención de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no se pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención.

10 Como se usa en la presente descripción, “un”, “uno”, “el”, “al menos uno”, y “uno o más” se usan indistintamente. Por lo tanto, por ejemplo, una composición de revestimiento que comprende “un” aditivo puede interpretarse que significa que la composición de revestimiento incluye “uno o más” aditivos.

15 En aras de la brevedad, solo ciertos rangos se describen explícitamente en la presente descripción. Sin embargo, los rangos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para mencionar un rango no mencionado explícitamente, los rangos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para mencionar un rango no mencionado explícitamente, y de la misma manera, los rangos de cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para mencionar un rango no mencionado explícitamente. Adicionalmente, dentro de un rango se incluye cada punto o valor individual entre sus puntos finales incluso aunque no se indique explícitamente. Por lo tanto, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior para mencionar un rango no mencionado explícitamente.

25 Los contenidos de la descripción anterior no pretenden describir todos y cada uno de los ejemplos o realizaciones descritas en la presente descripción. A continuación se describirán más realizaciones ilustrativas en mayor detalle a manera de ejemplo. En una pluralidad de lugares a lo largo de la presente descripción, se proporcionan una serie de ejemplos para dar enseñanza, y si es posible, estos ejemplos pueden combinarse de cualquier manera. En cada ejemplo, la ejemplificación es solo para fines ilustrativos, y no debe interpretarse como enumeración.

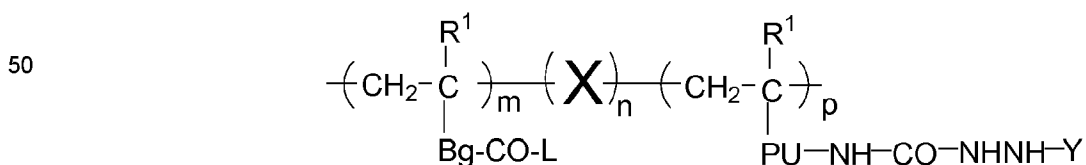
30 Descripción detallada

En un aspecto de la presente invención, se proporciona un polímero autorreticulable como se define en la reivindicación 1.

35 En el polímero autorreticulable de la invención, el “grupo funcional hidrazida” puede derivarse de hidrazina o un compuesto de hidrazida orgánica, y el “grupo funcional carbonilo” que es capaz de reaccionar con el grupo funcional hidrazida para formar un enlace metilenimina puede derivarse de un aldehído o una cetona. Preferentemente, la relación molar equivalente del grupo funcional hidrazida y el grupo funcional carbonilo está en el rango de 1:2 a 2:1.

40 El polímero autorreticulable puede someterse a reticulación entre diferentes regiones de la misma molécula polimérica o entre diferentes moléculas poliméricas del polímero autorreticulable durante o después de la formación de película del mismo. La reticulación se efectúa por reacción entre el grupo funcional hidrazida y el grupo funcional carbonilo capaz de reaccionar con el grupo funcional hidrazida que se enlaza químicamente a la cadena principal molecular para formar un enlace metilenimina.

45 En una realización de la invención, el polímero autorreticulable puede tener la estructura de la fórmula IV

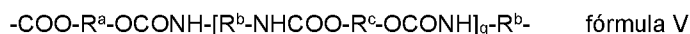


55 Fórmula IV

60 en donde PU representa un segmento de poliuretano; R¹ representa H o metilo; Bg representa un resto orgánico divalente en el que el átomo del resto orgánico divalente unido directamente a -CO-L no es un heteroátomo cuya electronegatividad es mayor que la del átomo de carbono, o Bg es hueco; L representa H o metilo; Y representa H o -CO-R²-CONHNH₂ en el que R² representa un hidrocarbilo saturado divalente; y X representa una unidad estructural derivable de un compuesto etilénicamente insaturado distinto de la fórmula I y la fórmula II (es decir, un compuesto etilénicamente insaturado adicional), y

65 en donde las unidades estructurales se conectan entre sí en un orden arbitrario, los subíndices m, n y p representan la suma estadística de las unidades estructurales correspondientes, respectivamente, siendo m de 1 a 4, siendo n de 1 a 100, y siendo p de 1 a 5.

En particular, el segmento de poliuretano PU puede tener la estructura de la fórmula (V):



en el que R^a y R^b cada uno independientemente representa un hidrocarbilo saturado divalente, R^c representa un hidrocarbilo saturado divalente que tiene un grupo colgante dispersable en agua, y q está en el rango de 4 a 18.

El polímero autorreticulable como se describe en la presente descripción puede obtenerse mediante un proceso que comprende

i) proporcionar un prepolímero de poliuretano representado por la fórmula I que contiene un grupo funcional etilénicamente insaturado y terminado por un grupo funcional isocianato (de aquí en adelante denominado simplemente "prepolímero de poliuretano insaturado");



ii) en presencia de hidrazina o al menos una polihidrazida, hacer reaccionar el prepolímero de poliuretano con un compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo representado por la fórmula II y al menos un compuesto etilénicamente insaturado distinto de la fórmula I y la fórmula II mediante polimerización por radicales libres,



formando de este modo el polímero autorreticulable que tiene una cadena principal molecular que contiene enlaces de uretano, y un grupo funcional hidrazida y un grupo funcional carbonilo capaz de reaccionar con el grupo funcional hidrazida enlazado químicamente a la cadena principal molecular,

en donde, PU, R^1 , Bg y L se definen como anteriormente.

Prepolímero de poliuretano insaturado

En la presente descripción, el prepolímero de poliuretano insaturado se refiere al prepolímero de poliuretano que contiene un grupo funcional etilénicamente insaturado y termina por un grupo funcional isocianato. Preferiblemente, el prepolímero de poliuretano insaturado contiene una cantidad suficiente de enlaces de uretano para proporcionar las propiedades de revestimiento requeridas para las aplicaciones finales previstas. Tales propiedades de revestimiento incluyen dureza, resistencia al desgaste, y/o procesabilidad. Preferiblemente, el prepolímero de poliuretano insaturado tiene en promedio al menos aproximadamente 2 enlaces de uretano por una molécula de prepolímero, más preferiblemente al menos aproximadamente 3 enlaces de uretano por una molécula de prepolímero, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 4 enlaces de uretano por una molécula de prepolímero. Aunque el límite superior del número de enlaces de uretano presentes en el prepolímero de poliuretano insaturado no está particularmente limitado, y puede variar dependiendo del peso molecular del prepolímero, en algunas realizaciones el prepolímero de poliuretano insaturado puede contener en promedio menos que aproximadamente 30, menos que aproximadamente 20, o menos que aproximadamente 18 enlaces de uretano por una molécula de prepolímero.

El prepolímero de poliuretano insaturado puede comprender una cadena principal molecular que tiene cualquier composición y estructura adecuadas. La cadena principal puede tener diferentes composiciones y estructuras, dependiendo de una variedad de factores, tales como materias primas usadas para formar la cadena principal, los costes, y el uso final previsto del prepolímero. La cadena principal comprende opcionalmente uno o más enlaces de crecimiento por etapas adicionales, tales como un enlace tipo amida, un enlace tipo éster, un enlace tipo carbonato, un enlace tipo éter, un enlace tipo imida, un enlace tipo imina, un enlace tipo urea, o cualquier combinación de los mismos. Adicionalmente, la cadena principal del prepolímero de poliuretano insaturado comprende opcionalmente uno o más segmentos de oligómero o prepolímero, que pueden seleccionarse de, por ejemplo, un grupo que comprende un segmento acrílico, un segmento de epoxi, un segmento de poliamida, un segmento de poliéster, un segmento de policarbonato, un segmento de poliéter, un segmento de polimida, un segmento de poliimina, un segmento de poliurea, un segmento de copolímero del mismo, y una combinación de los mismos.

En una realización, el prepolímero de poliuretano insaturado es un prepolímero lineal o un prepolímero sustancialmente lineal. En otra realización, el prepolímero de poliuretano insaturado puede ser ramificado.

El prepolímero de poliuretano insaturado según la presente descripción comprende un grupo isocianato terminal. Preferiblemente, el contenido del grupo isocianato terminal varía de 2 a 4 % en peso, y más preferiblemente de 2,8 a 3,4 % en peso con respecto al peso del prepolímero de poliuretano insaturado. El grupo funcional isocianato comprendido por el prepolímero de poliuretano insaturado puede servir como medio para introducir una funcionalidad deseable haciendo reaccionar con otro componente adecuado.

Además, el prepolímero de poliuretano insaturado según la presente descripción contiene un grupo funcional etilénicamente insaturado. El grupo funcional etilénicamente insaturado puede servir como medio para el prepolímero de poliuretano insaturado para copolimerizar con radicales libres otros componentes adecuados (tales como monómeros etilénicamente insaturados) para formar polímero.

5 Adicionalmente, el prepolímero de poliuretano insaturado según la presente invención contiene grupos colgantes dispersables en agua (preferiblemente grupos sal). La presencia de tales grupos dispersables en agua permite que el prepolímero de poliuretano insaturado se disperse de manera estable en un medio acuoso.

10 Preferiblemente, el prepolímero de poliuretano insaturado puede tener un peso molecular promedio en número que varía de 200 a 1500 g/mol, preferiblemente de 500 a 1400 g/mol, y más preferiblemente de 1000 a 1380 g/mol. El peso molecular promedio en número puede determinarse midiendo el contenido de isocianato del prepolímero de poliuretano insaturado.

15 El prepolímero de poliuretano insaturado como se describe en la presente descripción puede prepararse a partir de cualquier reactivo adecuado mediante cualquier proceso adecuado. Preferiblemente, el prepolímero de poliuretano insaturado se forma haciendo reaccionar un diisocianato en exceso con al menos un compuesto de polihidroxilo, un compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional reactivo con isocianato, y un compuesto de polihidroxilo que tiene un grupo dispersable en agua. Las condiciones de reacción para tal proceso como se indica
20 anteriormente pueden determinarse fácilmente por un experto en la técnica. Preferiblemente, la relación molar equivalente de los grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo en los reactivos (la relación NCO/OH) está en el rango de 1,05:1 a 2:1, más preferiblemente de 1,1:1 a 1,8:1 e incluso más preferiblemente de 1,3:1 a 1,7 a 1 para formar un polímero de poliuretano terminado por un grupo isocianato.

25 Para formar el prepolímero de poliuretano insaturado según la presente descripción, puede usarse cualquier diisocianato adecuado. El diisocianato adecuado puede comprender diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, ciclohexeno-1,4-diisocianato, metanodiisocianato de 4,4'-díciclohexeno, ciclopenteno-1,3-diisocianato, metano-4,4'-diisocianato de difenileno, diisocianato de p-fenileno, tolueno-2,4-diisocianato, naftaleno-1,4-diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, xilileno-1,4-diisocianato, xilileno-1,3-diisocianato, o cualquier combinación de los mismos.

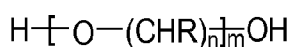
En algunas realizaciones, el compuesto de isocianato es preferiblemente no aromático. El uso del isocianato no aromático es muy ventajoso para una composición de revestimiento exterior. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el prepolímero de poliuretano según la presente descripción está libre de cualquier unidad estructural derivada de un
35 compuesto de isocianato aromático. Como un compuesto de isocianato no aromático preferido, se dan diisocianato de isoforona ("IPDI") y diisocianato de hexametileno ("HMDI").

Para formar el prepolímero de poliuretano insaturado, se puede usar cualquier compuesto de polihidroxilo adecuado, solo o en mezcla. El compuesto de polihidroxilo puede comprender un monómero, un oligómero, un polímero, o una
40 mezcla de los mismos.

El compuesto de polihidroxilo puede ser un compuesto de poliol monomérico. Un ejemplo ilustrativo del compuesto de poliol monomérico puede comprender un diol, un triol, un poliol que tiene cuatro o más grupos hidroxilo, o una mezcla de los mismos. Como ejemplo del poliol, se dan dioles que tienen diferentes pesos moleculares tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano dimetanol, 2,2-bis(4'-hidroxiciclohexil)propano, y polioles superiores tales como trialcanol alcanos (p. ej., trimetanol propano) o tetraalcanol alcanos (p. ej., pentaeritritol). Estos polioles pueden usarse solos o en mezcla. Los
45 dioles se prefieren en la actualidad.

El compuesto de polihidroxilo también puede ser un oligómero de polihidroxilo y/o un polímero de polihidroxilo. Un ejemplo ilustrativo adecuado del oligómero/polímero de polihidroxilo puede comprender polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato, polioles de poliolefina, o cualquier combinación de los mismos. Preferentemente, el compuesto de polihidroxilo se selecciona del grupo que comprende polioles de poliéter, polioles de policarbonato, y una combinación de los mismos.

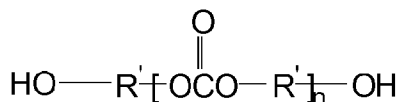
55 Como ejemplo del poliéter poliol, se pueden usar poliéter polioles que tienen la siguiente fórmula:



60 en donde R es hidrógeno o un alquilo opcionalmente sustituido que tiene hasta 6 átomos de carbono, n es un número entero de 2 a 6, y m es un número entero de 10 a 120. Los ejemplos específicos de los mismos comprenden polietilenglicol, polipropilenglicol, polietilenglicol-co-propilenglicol, y politetrametilen diol. Se prefiere particularmente polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1500 a 4000 g/mol, preferentemente 1800 a 3000 g/mol, y más preferentemente 2000 a 2500 g/mol.

Como ejemplo del poliéster poliol, se pueden usar poliéster polioles que se preparan mediante esterificación de un compuesto de polihidroxiolo con un ácido policarboxílico o anhídrido del mismo. El proceso para la preparación del mismo es bien conocido en la técnica. Los ácidos policarboxílicos y los compuestos de polihidroxiolo pueden ser compuestos alifáticos, compuestos aromáticos, o una combinación de los mismos. Los compuestos de polihidroxiolo adecuados pueden comprender alqueno glicoles tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, 2,2-bis(4'-hidroxiciclohexil)propano y polioles superiores tal como trialcanol alcano (p. ej., trimetanol propano) o tetraalcanol alcano (p. ej., pentaeritritol). También se pueden usar otros compuestos de polihidroxiolo adecuados para la esterificación. Los ácidos policarboxílicos adecuados pueden comprender aquellos ácidos policarboxílicos que tienen 2 a 18 átomos de carbono, tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido hexacloroheptano dicarboxílico, ácido tetracloroftálico, o lo similar. También se pueden usar otros ácidos policarboxílicos adecuados para la esterificación.

Como ejemplo del policarbonato poliol, se pueden usar policarbonato polioles que tienen la siguiente fórmula:



en donde R' es alquileo, y n es un número entero de 10 a 120. Tales policarbonato polioles se pueden preparar haciendo reaccionar poliol (tal como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 2,2-bis(4'-hidroxil ciclohexil)propano, neopentilglicol, trimetanol propano, pentaeritritol, o cualquier combinación de los mismos) con carbonato de dialquilo (tal como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, y carbonato de difenilo) o fosgeno. El proceso para la preparación del mismo es bien conocido en la técnica.

Como ejemplo del poliolefina poliol, se pueden usar aquellos derivados de olefinas oligoméricas o poliméricas, preferentemente se prefiere olefinas oligoméricas o poliméricas que tienen al menos dos grupos terminales hidroxilo. Se prefiere polibutadieno de α,ω -dihidroxil.

Para preparar el prepolímero de poliuretano insaturado, se puede usar cualquier compuesto etilénicamente insaturado adecuado que contenga un grupo funcional reactivo al isocianato. Como ejemplo del compuesto etilénicamente insaturado que contiene un grupo funcional reactivo al isocianato, se puede usar un compuesto etilénicamente insaturado que contiene un grupo hidroxilo, tiol, o amino. Los ejemplos preferidos de los mismos son acrilatos que contienen hidroxilo. Actualmente se prefieren (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, y (met)acrilato de hidroxibutilo.

La dispersabilidad en agua se puede proporcionar para el prepolímero de poliuretano insaturado de la presente descripción mediante cualquier medio adecuado, que incluye la incorporación de un grupo aniónico dispersable en agua, un grupo catiónico dispersable en agua, un grupo no iónico dispersable en agua, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones de la presente descripción, el prepolímero de poliuretano insaturado usualmente contiene un grupo sal y/o un grupo formador de sal como el grupo dispersable en agua, tal como un grupo(s) formador(es) de sal y/o sal aniónica, o un grupo(s) formador(es) de sal, y/o sal catiónica. El grupo sal, que puede ser un grupo sal completo o un grupo sal parcial, puede formarse mediante grupos formadores de sales neutralizantes o parcialmente neutralizantes (por ejemplo, grupos ácidos o grupos básicos) en el prepolímero de poliuretano insaturado con un agente neutralizante adecuado. Los ejemplos adecuados del grupo sal aniónica comprenden grupos ácidos o anhídridos neutralizados, tales como un ion carboxilato ($-\text{COO}^-$), un ion sulfato ($-\text{OSO}_3^-$), un ion fosfato ($-\text{OPO}_3^-$), un ion sulfonato ($-\text{SO}_2\text{O}^-$), un ion fosfonito ($-\text{POO}^-$), un ion fosfonato ($-\text{PO}_3^-$), y una combinación de los mismos. Los ejemplos adecuados del grupo sal catiónica comprenden un grupo amonio, un grupo sulfonio, y una combinación de los mismos. Los ejemplos del agente neutralizante usado adecuadamente para formar un grupo sal aniónica comprenden, aunque no de forma limitativa, bases inorgánicas u orgánicas, tales como amina, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, amoníaco, o una mezcla de los mismos. Una amina terciaria es un agente neutralizante actualmente preferido. Los ejemplos del agente neutralizante usado adecuadamente para formar un grupo sal catiónica comprenden, aunque no de forma limitativa, ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido láctico, ácido sulfúrico, y una combinación de los mismos. En la presente invención, se usa un ion carboxilato neutralizado por N,N-dimetiletanolamina.

Un experto en la técnica puede determinar fácilmente un método adecuado para incorporar los grupos formadores de sales o sales mencionados anteriormente en el prepolímero de poliuretano insaturado. Por ejemplo, para la preparación del prepolímero de poliuretano insaturado, se usa un compuesto de polihidroxiolo que tiene una sal aniónica o grupo formador de sal, tal como ácido bis(hidroximetil)propanoico o una sal del mismo.

Preparación del polímero autorreticulable

Según la presente descripción, el polímero autorreticulable de la invención se puede obtener haciendo reaccionar el prepolímero de poliuretano insaturado como se describe en la presente descripción con un compuesto etilénicamente

insaturado que contiene carbonilo y al menos un compuesto etilénicamente insaturado adicional en presencia de hidrazina o al menos una polihidrazida mediante polimerización por radicales libres.

El compuesto de hidrazina o polihidrazida presente en el sistema de reacción experimenta una reacción de condensación con los grupos terminales isocianato del prepolímero de poliuretano insaturado, incorporando de esta manera el grupo funcional hidrazida en el polímero autorreticulable. En una realización de la presente descripción, la cantidad de grupos isocianato del prepolímero de poliuretano insaturado está en exceso con respecto a la cantidad del compuesto de hidrazina o polihidrazida usado, de manera que el producto de reacción está sustancialmente libre de compuesto de polihidrazida o hidrazina libre.

En la presente descripción se puede usar cualquier compuesto de hidrazina o polihidrazida adecuado. Ejemplos del compuesto de polihidrazida comprenden dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos que tienen 2 a 12 átomos de carbono tales como ácido etanodioico, ácido propanodioico, ácido butanodioico, ácido pentanodioico, ácido hexanodioico, ácido heptanodioico, ácido octanodioico, y ácido decanodioico; dihidrazida de ácido carbónico; N,N'-diaminoguanidina; dihidrazidas de alquileno, tales como N,N'-diaminopiperazina; dihidrazidas de arileno, tales como dihidrazida de fenileno y dihidrazida de naftileno; y dihidrazidas de dialdehídos o dicetonas. En realizaciones de la presente descripción, actualmente se prefiere el hidrato de hidrazina.

Los monómeros que participan en la reacción de polimerización radical para el crecimiento de la cadena comprenden, además del prepolímero de poliuretano insaturado, el compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo. Puede usarse un compuesto etilénicamente insaturado adecuado que contiene carbonilo en la presente descripción. Ejemplos del compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo comprenden metilvinilcetona, (met)acroleína, (met)acrilamida de diacetona, (met)acrilato de diacetona, ésteres mixtos de dioles alifáticos con ácido (met)acrílico y ácido acetoacético, o mezclas de los mismos. Preferentemente, el compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo comprende (met)acrilamida, éster de etilenglicol con ácido (met)acrílico y ácido acetoacético, o una mezcla de los mismos.

Adicionalmente, los monómeros que toman parte en la reacción de polimerización con radicales para el crecimiento de la cadena comprenden además el compuesto etilénicamente insaturado adicional. Como se usa en la presente descripción, el compuesto etilénicamente insaturado adicional comprende cualquier compuesto etilénicamente insaturado capaz de experimentar polimerización con radicales libres, pero excluye el prepolímero de poliuretano insaturado y el compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo como se describe en la presente descripción. Los ejemplos adecuados del compuesto etilénicamente insaturado adicional comprenden estirenos, tales como estireno, α -metilestireno, viniltolueno, y vinilnaftaleno; olefinas halogenadas, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, tetrafluoroetileno, y hexafluoropropileno; éteres de alilo, tales como alilaluminio; acetato de vinilo; versarato de vinilo, tal como VeoVa 10; acrilonitrilos, tales como acrilonitrilo, y metacrilonitrilo; alquilésteres C₁₋₁₆ de ácido (met)acrílico; (met)acrilatos de alcoxilalquilo; o la combinación de los mismos.

Según los requisitos de aplicación en el campo de revestimientos, el compuesto etilénicamente insaturado adicional como se usa en la presente descripción se incorpora para proporcionar ventajosamente el polímero autorreticulable y la dispersión acuosa del mismo con las propiedades mecánicas deseables, buena formación de película y comportamientos de adhesión. Preferiblemente, el compuesto etilénicamente insaturado adicional se selecciona de estirenos, acetato de vinilo y (met)acrilatos de alquilo. Más preferiblemente, el compuesto etilénicamente insaturado adicional se selecciona de alquilésteres C₁₋₁₆ de ácido (met)acrílico. Ejemplos adecuados del (met)acrilato comprenden, aunque no de forma limitativa, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexil, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de nonilo, o mezclas de los mismos. En una realización de la presente descripción, el (met)acrilato comprende (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo, o una mezcla de los mismos.

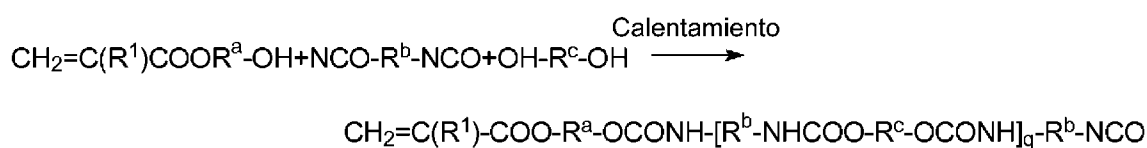
En vista de la estabilidad del polímero autorreticulable, las cantidades del compuesto de hidrazina o polihidrazida y el compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo en el polímero autorreticulable pueden ser usualmente relativamente bajas. Preferentemente, la cantidad del compuesto de hidrazina o polihidrazida, calculada en la forma enlazada, en el polímero autorreticulable está en el rango de 0,2 a 1 %, preferentemente 0,5 a 0,8 %, en peso con respecto al peso total de sólidos del polímero autorreticulable. La cantidad del compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo, calculada en la forma enlazada, en el polímero autorreticulable está en el rango de 0,5 a 5 %, preferentemente 1 a 3 %, en peso con respecto al peso total de sólidos del polímero autorreticulable.

La cantidad del compuesto etilénicamente insaturado adicional (por ejemplo, los (met)acrilatos de alquilo) en el polímero autorreticulable puede ajustarse según los requisitos prácticos (tales como el comportamiento de formación de película, propiedades mecánicas, y así sucesivamente). La cantidad del compuesto etilénicamente insaturado adicional en el polímero autorreticulable usualmente puede ser relativamente alta. En particular, la cantidad del compuesto etilénicamente insaturado adicional, calculada en la forma enlazada, en el polímero autorreticulable está en el rango de 30 a 70 %, preferentemente 35 a 65 %, y más preferentemente 40 a 60 %, en peso con respecto al peso total de sólidos del polímero autorreticulable.

En una realización especialmente preferida de la presente descripción, el polímero autorreticulable puede prepararse en un proceso como se describe a continuación.

En primer lugar, un diisocianato que se proporciona en exceso se hace reaccionar con al menos un compuesto de polihidroxilo, un compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional reactivo con isocianato, y un compuesto de polihidroxilo que tiene un grupo dispersable en agua para formar un prepolímero de poliuretano que contiene un grupo funcional etilénicamente insaturado y termina por un grupo funcional isocianato. Según la presente descripción, la relación molar equivalente de los grupos isocianato del diisocianato a los grupos hidroxilo es al menos 2:1 para formar el prepolímero de poliuretano terminado por un grupo funcional isocianato. El proceso de reacción puede monitorizarse midiendo el contenido residual de NCO. La medición del contenido de NCO puede realizarse usando cualquier método convencional conocido en la técnica, tal como el método mediante titulación con *n*-butilendiamina en tolueno (ASTM D 2572-82).

Preferentemente, la reacción transcurre como se ilustra en el Esquema 1:



Esquema 1

en donde cada uno de R^a , R^b , R^c y q se define como anteriormente.

Como se ha indicado anteriormente, la reacción de adición se lleva a cabo a una temperatura elevada (por ejemplo, una temperatura entre 40 y 85 °C) sin necesidad de adición de ningún catalizador, produciendo de este modo el prepolímero de poliuretano, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{-PU-NCO}$. El final de la reacción puede determinarse por el contenido de NCO.

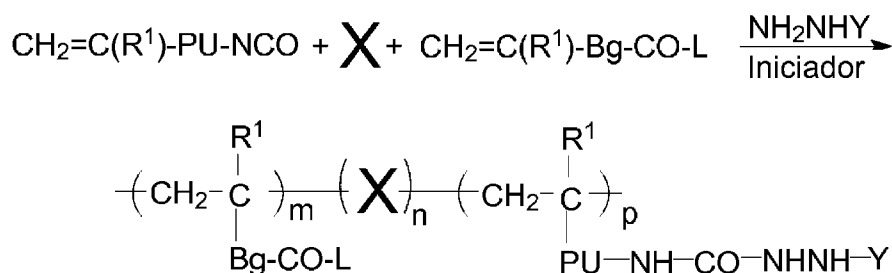
Según la presente descripción, el producto de reacción puede usarse directamente en la siguiente etapa sin necesidad de un procesamiento adicional.

Después, el prepolímero de poliuretano producido en la etapa anterior se hace reaccionar con un compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo, al menos un compuesto etilénicamente insaturado adicional mediante polimerización por radicales libres, en presencia de hidrazina o al menos una polihidrazida, para formar el polímero autorreticulable según la presente descripción.

Un experto en la técnica puede determinar fácilmente las condiciones adecuadas para la reacción de polimerización anterior. Preferiblemente, la reacción de polimerización puede iniciarse mediante un iniciador de radicales libres a una temperatura elevada (por ejemplo, 50 a 90 °C).

Puede usarse cualquier iniciador de radicales libres conocido en la técnica. Los ejemplos adecuados del iniciador de radicales libres comprenden peróxidos, tales como hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de *t*-butilo, peróxido de di-*t*-butilo, peróxidos de dioctilo, peroxipivalato de *t*-butilo, peroxisononanoato de *t*-butilo, peroctoato de *t*-butilo, peroxineodecanoato de *t*-butilo, peroxidicarbonato de di-(2-etilhexil), y peroxidicarbonato de diisotridecilo; compuestos de azo, tales como azobis(isobutironitrilo) y azobis(ácido 4-ciano-pentanoico); y sistemas redox convencionales. Preferiblemente, se usa azobis(isobutironitrilo) como iniciador de radicales libres.

En particular, la reacción de polimerización transcurre como se ilustra en el Esquema 2:



Esquema 2

en donde cada uno de PU, R^1 , Bg, L, X, Y, m , n , y p se define como anteriormente.

El polímero autorreticulable obtenible por el proceso como se ha descrito anteriormente contiene un grupo funcional hidrazida y un grupo funcional carbonilo capaz de reaccionar con el grupo funcional hidrazida.

La reacción de polimerización con radicales libres puede efectuarse de cualquier manera adecuada, que incluye, aunque no de forma limitativa, polimerización en solución, polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, o lo similar. Preferiblemente, la polimerización por radicales libres se efectúa mediante polimerización en suspensión.

La dispersión acuosa obtenida de esta manera comprende al menos el polímero autorreticulable según la presente descripción, en donde la dispersión acuosa está sustancialmente libre de hidrazina o polihidrazida libre.

Según la presente descripción, la dispersión acuosa que contiene el polímero autorreticulable puede prepararse en un proceso que comprende:

A) hacer reaccionar un diisocianato en exceso con al menos un compuesto de polihidroxilo, un compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional reactivo al isocianato y

un compuesto de polihidroxilo con un grupo dispersable en agua, formando de este modo un prepolímero de poliuretano que contiene un grupo funcional etilénicamente insaturado y

unos grupos colgantes dispersables en agua y terminados por un grupo funcional isocianato;

B) en presencia de hidrazina o al menos una polihidrazida, dispersar el prepolímero de poliuretano, un compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo y al menos un compuesto etilénicamente insaturado adicional en agua, formando de este modo una solución de suspensión; y

C) hacer reaccionar la solución de suspensión mediante polimerización con radicales libres, obteniendo de este modo la dispersión acuosa,

en donde la dispersión acuosa está sustancialmente libre de hidrazina o polihidrazida libre.

El proceso para la preparación de una dispersión acuosa de polímero se conoce generalmente en la técnica. Por ejemplo, el proceso para la polimerización en suspensión que se conoce por un experto en la técnica puede usarse para la preparación de la dispersión acuosa según la presente descripción. Generalmente, el proceso para la polimerización en suspensión puede comprender las etapas de dispersar un monómero polimerizable en agua, opcionalmente con ayuda de un dispersante adecuado bajo agitación, para formar una suspensión, e iniciar la polimerización del monómero mediante, por ejemplo, usando un iniciador.

En una realización de la presente descripción en donde el prepolímero de poliuretano insaturado tiene una dispersabilidad de agua, el prepolímero de poliuretano, el compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo y el compuesto etilénicamente insaturado adicional se dispersan directamente en agua en presencia de hidrazina o al menos una polihidrazida para formar una solución de suspensión, sin necesidad de ningún dispersante adicional, y después se usa un iniciador de radicales libres para iniciar la polimerización.

El tamaño de las partículas poliméricas en la dispersión acuosa formada de esta manera puede medirse en términos del tamaño de partícula promedio z que es bien conocido en la técnica. El tamaño de partícula promedio z se puede determinar según el método de dispersión dinámica de luz usando, por ejemplo, un analizador microscópico de tamaño de partículas Malvern ZETASIZER™ 3000HS de Malvern Instruments, Ltd. El tamaño de partícula promedio z de las partículas poliméricas de la dispersión acuosa según la presente descripción es como máximo 150 nm, más preferiblemente menos que 120 nm, e incluso más preferiblemente menos que 110 nm. Sin embargo, el tamaño promedio z de las partículas poliméricas es preferiblemente al menos 10 nm, más preferiblemente al menos 20 nm, e incluso más preferiblemente al menos 50 nm. En una modalidad preferida, el tamaño de partícula de las partículas poliméricas de la dispersión acuosa según la presente descripción varía de 20 a 150 nm.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona una composición de revestimiento que comprende un polímero autorreticulable según la presente descripción o una dispersión acuosa que contiene partículas del polímero autorreticulable como una resina polimérica, y aditivos adicionales.

El polímero autorreticulable según la presente descripción usado en la composición de revestimiento como una resina polimérica puede someterse a una reacción de reticulación para formar una estructura de red durante la formación de película de la composición de revestimiento.

Si se desea, la composición de revestimiento según la presente descripción puede incluir opcionalmente aditivos adicionales que no afecten negativamente la composición de revestimiento o al revestimiento resultante obtenido a partir de la misma. Los aditivos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que mejoran la capacidad de procesamiento o fabricación de la composición, mejoran la estética del revestimiento, o mejoran una propiedad o característica funcional particular de la composición de revestimiento o la composición curada, tal como la adhesión a un sustrato. Los aditivos que pueden incluirse son, por ejemplo, portadores, emulsionantes, pigmentos, cargas, coadyuvantes antimigración, antimicrobianos, extensores, lubricantes, agentes coalescentes, agentes humectantes, biocidas, plastificantes, agentes antiespumantes, colorantes, ceras, antioxidantes, agentes de protección contra la corrosión,

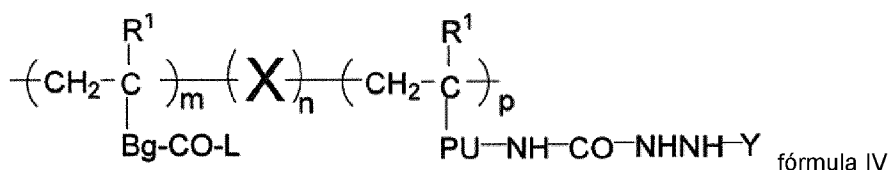
agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, dispersantes, promotores de la adhesión, estabilizadores UV, agentes depuradores, espesantes, desespumantes, ajustadores de pH, coadyuvantes de formación de películas, disolventes orgánicos, o combinaciones de los mismos. Cada ingrediente opcional puede incluirse en una cantidad suficiente para cumplir el propósito previsto, pero no en una cantidad tal que afecte negativamente a una composición de revestimiento o a un revestimiento curado resultante de la composición.

En otro aspecto más, la presente descripción proporciona un sustrato, aplicado sobre el mismo con la composición de revestimiento según la presente descripción o un revestimiento formado a partir de la composición de revestimiento. Preferiblemente, el sustrato comprende sustratos a base de madera que contienen taninos, sustratos plásticos o sustratos metálicos. Con máxima preferencia, el sustrato comprende sustratos a base de madera que contienen taninos.

La composición de revestimiento que comprende el polímero autorreticulable según la presente descripción o la dispersión acuosa según la presente descripción es particularmente adecuada para aplicarse sobre los sustratos a base de madera que contienen taninos para estar sustancialmente libres de polihidrazida o hidrazina libre, lo que de cualquier otra manera puede causar decoloración.

A continuación, se resumen las realizaciones de la presente invención:

La presente invención proporciona (1) un polímero autorreticulable como se define en la reivindicación 1. La presente invención proporciona además (2) el polímero autorreticulable según (1), en donde la relación molar equivalente molar del grupo funcional hidrazida y el grupo funcional carbonilo está en el rango de 1:2 a 2:1. La presente invención también proporciona (3) el polímero autorreticulable según (1) o (2), en donde el segmento de poliuretano tiene un grado de polimerización promedio en el rango de 4 a 18. La presente invención también proporciona (4) el polímero autorreticulable según (1) o (2), en donde la polihidrazida comprende compuestos alifáticos que tienen dos o más grupos hidrazida, compuestos aromáticos que tienen dos o más grupos hidrazida, o una combinación de los mismos. La presente invención proporciona además (5) el polímero autorreticulable según (4), en donde la polihidrazida comprende dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido isoftálico, o mezcla de los mismos. La presente invención también proporciona (6) el polímero autorreticulable según (1), en donde el compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo comprende metilvinilcetona, (met)acroleína, (met)acrilamida de diacetona, (met)acrilato de diacetona, ésteres mixtos de dioles alifáticos con ácido (met)acrílico y ácido acetoacético, o mezclas de los mismos. La presente invención proporciona además (7) el polímero autorreticulable según (6), en donde el compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo comprende (met)acrilamida de diacetona, éster de etilenglicol con ácido (met)acrílico y ácido acetoacético, o una mezcla de los mismos. La presente invención también proporciona (8) el polímero autorreticulable según (1), en donde el compuesto etilénicamente insaturado distinto de la fórmula I y la fórmula II comprende estirenos, olefinas halogenadas, éteres de alilo, acetato de vinilo, versarato de vinilo, acrilonitrilos, alquilésteres C₁₋₁₆ de ácido (met)acrílico, (met)acrilatos de alcoxilquilo o la combinación de los mismos. La presente invención proporciona además (9) el polímero autorreticulable según (8), en donde los alquilésteres 1-16 de ácido de (met)acrilato comprenden (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexil, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de nonilo, o mezclas de los mismos. La presente invención también proporciona (10) el polímero autorreticulable según (1) o (2), en donde el polímero autorreticulable tiene la estructura de la fórmula IV



en donde PU representa un segmento de poliuretano; R¹ representa H o metilo; Bg representa un resto orgánico divalente en el que el átomo del resto orgánico divalente unido directamente a -CO-L no es un heteroátomo cuya electronegatividad es mayor que la del átomo de carbono, o Bg es hueco; L representa H o metilo; Y representa H o -CO-R²-CONHNH₂ en el que R² representa un hidrocarbilo saturado divalente; y X representa una unidad estructural derivable del compuesto etilénicamente insaturado distinto de la fórmula I y la fórmula II, y en donde las unidades estructurales se conectan entre sí en un orden arbitrario, los subíndices m, n y p representan la suma estadística de las unidades estructurales correspondientes, respectivamente, con m de siendo 1 a 4, n siendo de 1 a 100 y p siendo de 1 a 5. La presente invención proporciona además (11) el polímero autorreticulable según (10), en donde el PU tiene la estructura de la fórmula (V):



en el que R^a y R^b cada uno independientemente representa un hidrocarbilo saturado divalente, R^c representa un hidrocarbilo saturado divalente que tiene opcionalmente un grupo colgante dispersable en agua, y q está en el rango

de 4 a 18. La presente invención también proporciona (12) el polímero autorreticulable según (1), en donde el prepolímero de poliuretano se forma haciendo reaccionar un diisocianato en exceso con al menos un compuesto de polihidroxiolo y un compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional reactivo al isocianato. La presente invención proporciona además (13) el polímero autorreticulable según (12), en donde el diisocianato comprende diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, ciclohexeno-1,4-diisocianato, metanodiisocianato de 4,4'-d ciclohexeno, ciclopenteno-1,3-diisocianato, metano-4,4'-diisocianato de difenileno, diisocianato de p-fenileno, tolueno-2,4-diisocianato, naftaleno-1,4-diisocianato, difenilo-4,4'-diisocianato, xileno-1,4-diisocianato, xilileno-1,3-diisocianato, o cualquier combinación de los mismos. La presente invención también proporciona (14) el polímero autorreticulable según (13), en donde el diisocianato comprende diisocianato de isoforona, metano-4,4'-diisocianato de difenileno, o cualquier combinación de los mismos. La presente invención proporciona además (15) el polímero autorreticulable según (12), en donde el compuesto de polihidroxiolo comprende poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, poliolefinas polioles, o cualquier combinación de los mismos. La presente invención también proporciona (16) el polímero autorreticulable según (15), en donde el compuesto de polihidroxiolo comprende poliéter polioles, policarbonato polioles, o una combinación de los mismos. La presente invención proporciona además (17) el polímero autorreticulable según (12), en donde el compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional reactivo con isocianato comprende compuestos etilénicamente insaturados que tienen un grupo funcional hidroxilo, un grupo funcional mercapto, o un grupo amino, o cualquier combinación de los mismos. La presente invención también proporciona (18) el polímero autorreticulable según (17), en donde el compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional reactivo con isocianato comprende (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, o una combinación de los mismos. La presente invención también proporciona (19) el polímero autorreticulable según (1), en donde los grupos dispersables en agua comprenden grupos aniónicos dispersables en agua, grupos catiónicos dispersables en agua, grupos no iónicos dispersables en agua, o una combinación de los mismos. La presente invención proporciona además (20) el polímero autorreticulable según (1), en donde el prepolímero de poliuretano se forma haciendo reaccionar un diisocianato en exceso con al menos un compuesto de polihidroxiolo, un compuesto de polihidroxiolo con un grupo dispersable en agua y un compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional reactivo al isocianato. La presente invención también proporciona (21) el polímero autorreticulable según (20), en donde el compuesto de polihidroxiolo con un grupo dispersable en agua comprende ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico o sus sales de carboxilato. La presente invención proporciona además (22) un proceso para la preparación de un polímero autorreticulable como se define en la reivindicación 8. La presente invención también proporciona (23) el proceso según (22), en donde el segmento de poliuretano tiene un grado de polimerización promedio en el rango de 4 a 18. La presente invención proporciona además (24) el proceso según (22), en donde en la etapa ii), la hidrazina o al menos una polihidrazida reacciona con el grupo funcional isocianato del prepolímero de poliuretano, introduciendo de este modo un grupo funcional hidrazida en la cadena principal molecular, en el que la polihidrazida comprende compuestos alifáticos que tienen dos o más grupos hidrazida, compuestos aromáticos que tienen dos o más grupos hidrazida, o una combinación de los mismos. La presente invención también proporciona (25) el proceso según (22), en donde en la etapa ii), el compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo reacciona con el prepolímero de poliuretano mediante polimerización con radicales libres, en la que el compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo comprende metilvinilcetona, (met)acroleína, (met)acrilamida de diacetona, (met)acrilato de diacetona, ésteres mixtos de dioles alifáticos con ácido (met)acrílico y ácido acetoacético, o mezclas de los mismos. La presente invención proporciona además (26) el proceso según (22), en donde el prepolímero de poliuretano se forma haciendo reaccionar un diisocianato en exceso con al menos un compuesto de polihidroxiolo y un compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional reactivo al isocianato. La presente invención también proporciona (27) el proceso según (26), en donde el prepolímero de poliuretano tiene además grupos colgantes dispersables en agua, que se forma haciendo reaccionar un diisocianato en exceso con al menos un compuesto de polihidroxiolo, un polihidroxiolo con un grupo dispersable en agua y un compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional reactivo al isocianato. La presente invención proporciona además (28) una dispersión acuosa que contiene partículas del polímero autorreticulable según una cualquiera de (1) a (22), en donde la dispersión acuosa está sustancialmente libre de polihidrazida o hidrazina libre. La presente invención también proporciona (29) un proceso para la preparación de una dispersión acuosa según la reivindicación 10. La presente invención proporciona además (30) una composición de revestimiento, que comprende el polímero autorreticulable según una cualquiera de (1) a (21) o la dispersión acuosa según (28) o el polímero autorreticulable preparado por una cualquiera de (22) a (27) o la dispersión acuosa preparada por el proceso según (29) como una resina polimérica, y aditivos adicionales. La presente invención también proporciona (31) un sustrato aplicado sobre el mismo con la composición de revestimiento según (30) o un revestimiento formado a partir del mismo. La presente invención proporciona además (32) el sustrato según (31) que comprende sustratos a base de madera que contienen taninos, sustratos plásticos o sustratos metálicos.

Ejemplos

La presente descripción se describe más particularmente en los siguientes ejemplos. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes, porcentajes, y relaciones informadas en los siguientes ejemplos están según el peso, y todos los reactivos usados en los ejemplos están disponibles comercialmente y se usan directamente como se reciben.

Lista de materias primas

Nombre	Descripción	Proveedor/Fabricante
PEG N220	Polietilenglicol, Mw 2000	Dow Chemical Co.
PCDL M112	Diol de policarbonato alifático, Mw 1000	Perstorp Group
IPDI	Diisocianato de isoforona	Bayer
DMPA	Ácido bis(hidroximetil)propanoico	GEO
HEMA	Metacrilato de hidroxietilo	Mitsubishi Rayon Co. Ltd.
MMA	Metacrilato de metilo	Dow Chemical Co.
BA	Acrilato de butilo	Dow Chemical Co.
DMEA	N,N-dimetiletanolamina	Dow Chemical Co.
HAHD (80wt%)	80 % en peso de solución de hidrato de hidrazina en agua	Zhuzhou Chemical Group Co., Ltd., Hunan, China
DAAM	Diacetona acrilamida	Kyowa Hakko Kogyo Co., Ltd., Japan
AIBN	Azobis(isobutironitrilo)	Comercialmente disponible
Agua DI	Agua desionizada	

Preparación de prepolímero de poliuretano insaturado

Bajo la protección de N₂, se cargaron 40,000 g de PEG N220 y 60,000 g de PCDL M112 en un reactor de matraz de cuatro cuellos equipado con un termómetro, un agitador superior, y una entrada de gas a una temperatura que varía de aproximadamente 50 °C y aproximadamente 60 °C. Después, se añadieron 168,750 g de IPDI al reactor. La mezcla de reacción se calentó a aproximadamente 85 °C y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente 60 minutos. A continuación, se añadieron 42,880 g de DMPA en la mezcla de reacción y la temperatura se mantuvo a aproximadamente 85 °C durante otros 60 minutos. Finalmente, se añadieron 15,320 g de HEMA en la mezcla de reacción, y la temperatura se mantuvo a aproximadamente 85 °C durante otros 60 minutos. Cuando se midió que el contenido de % de NCO era 3,1 % ± 0,3 %, se templó la reacción, y se formó un prepolímero de poliuretano que contenía un grupo funcional etilénicamente insaturado y terminado por un grupo funcional isocianato (también denominado “el prepolímero de poliuretano insaturado”) obtenido en el reactor. Se calculó que el peso molecular promedio en número del prepolímero de poliuretano insaturado obtenido de esta manera era de aproximadamente 1362 g/mol.

Preparación del polímero autorreticulado

Después de que el prepolímero de poliuretano insaturado en el reactor se enfrió por debajo de una temperatura de aproximadamente 70 °C, se añadieron al reactor 247,000 g de MMA, 120,000 g de BA y 38,729 g de DMEA y se mantuvieron a aproximadamente 70 °C durante aproximadamente 15 minutos. Se cargaron 6,010 g de HAHD (80 peso), 870,000 g de agua DI y 16,237 g de DAAM en un recipiente agitado y se mantuvieron a 12,8 °C. Después, el contenido del reactor se añadió lentamente al recipiente en 45 minutos. Todo el proceso de dispersión se llevó a cabo a una temperatura por debajo de 30 °C y una velocidad de agitación superior a 1500 rpm. Posteriormente, se cargaron 6,896 g de AIBN en el recipiente, y la agitación continuó durante 30 minutos para formar una suspensión.

Bajo la protección de N₂, se cargaron 174,182 g de la suspensión en otro reactor de matraz de cuatro cuellos equipado con un termómetro, un agitador superior, y una entrada de gas, y también se añadieron 110,000 g de agua DI al reactor. Después, la temperatura del sistema de reacción se elevó a aproximadamente 85 °C y se mantuvo a tal temperatura, después de lo cual se añadió gota a gota el resto de la suspensión en 3 a 4 horas. Por lo tanto, se obtuvo una dispersión acuosa que contenía partículas del polímero autorreticulado. La dispersión acuosa se midió para tener un tamaño de partícula promedio Z de 102 nm.

Composición de revestimiento

La dispersión acuosa obtenida se mezcló con los aditivos adicionales mencionados anteriormente para proporcionar una composición de revestimiento. La composición de revestimiento formó una película a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C), que se encontró que tenía propiedades mejoradas tales como resistencia al desgaste. Las propiedades mejoradas se deben al menos en parte a la autorreticulación del polímero autorreticulado durante la formación de la película.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero autorreticulable que tiene una cadena principal molecular que contiene enlaces de uretano, y un grupo funcional hidrazida y un grupo funcional carbonilo capaz de reaccionar con el grupo funcional hidrazida enlazado químicamente a la cadena principal molecular, en donde el polímero autorreticulable se obtiene al

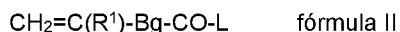
i) proporcionar un prepolímero de poliuretano representado por la fórmula I que contiene un grupo funcional etilénicamente insaturado y terminado por un grupo funcional isocianato;



en donde el prepolímero de poliuretano comprende un grupo colgante dispersable en agua, el grupo colgante dispersable en agua comprende un grupo ion carboxilato,

ii) añadir N,N-dimetiletanolamina como agente neutralizante al prepolímero de poliuretano; y

iii) en presencia de hidrazina o al menos una polihidrazida, hacer reaccionar el prepolímero de poliuretano con un compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo representado por la fórmula II y al menos un compuesto etilénicamente insaturado distinto de la fórmula I y la fórmula II mediante polimerización por radicales libres,



formando de este modo el polímero autorreticulable,

en donde PU representa un segmento de poliuretano; R^1 representa H o metilo; Bg representa un resto orgánico divalente en el que el átomo del resto orgánico divalente unido directamente a -CO-L no es un heteroátomo cuya electronegatividad es mayor que la del átomo de carbono, o Bg es hueco; y L representa H o metilo.

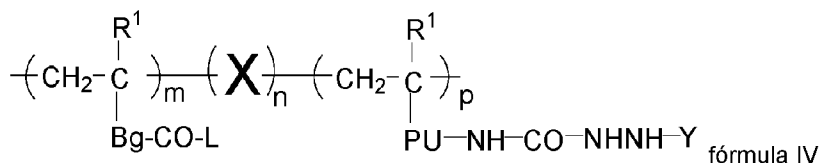
2. El polímero autorreticulable según la reivindicación 1, en donde la relación molar equivalente del grupo funcional hidrazida y el grupo funcional carbonilo está en el rango de 1:2 a 2:1.

3. El polímero autorreticulable según las reivindicaciones 1-2, en donde el segmento de poliuretano tiene un grado de polimerización promedio en el rango de 4 a 18.

4. El polímero autorreticulable según las reivindicaciones 1-2, en donde la polihidrazida comprende compuestos alifáticos que tienen dos o más grupos hidrazida, compuestos aromáticos que tienen dos o más grupos hidrazida, o una combinación de los mismos.

5. El polímero autorreticulable según la reivindicación 4, en donde la polihidrazida comprende dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido isoftálico, o mezcla de los mismos.

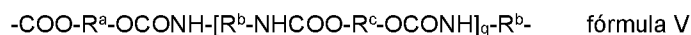
6. El polímero autorreticulable según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el polímero autorreticulable tiene la estructura de la fórmula IV



en donde PU representa un segmento de poliuretano; R^1 representa H o metilo; Bg representa un resto orgánico divalente en el que el átomo del resto orgánico divalente unido directamente a -CO-L no es un heteroátomo cuya electronegatividad es mayor que la del átomo de carbono, o Bg es hueco; L representa H o metilo; Y representa H o -CO- R^2 -CONHNH₂ en el que R^2 representa un hidrocarbilo saturado divalente; y X representa una unidad estructural derivable del compuesto etilénicamente insaturado distinto de la fórmula I y la fórmula II, y

en donde las unidades estructurales se conectan entre sí en un orden arbitrario, los subíndices m, n y p representan la suma estadística de las unidades estructurales correspondientes, respectivamente, siendo m de 1 a 4, siendo n de 1 a 100 y siendo p de 1 a 5.

7. El polímero autorreticulable según la reivindicación 6, en donde el PU tiene la estructura de fórmula (V):



en donde R^a y R^b cada uno independientemente representa un hidrocarbilo saturado divalente, R^c representa un hidrocarbilo saturado divalente que tiene opcionalmente un grupo colgante dispersable en agua, y q está en el rango de 4 a 18.

- 5 8. Un proceso para la preparación de un polímero autorreticulable, que comprende:

i) proporcionar un prepolímero de poliuretano representado por la fórmula I que contiene un grupo funcional etilénicamente insaturado y terminado por un grupo funcional de isocianato;



ii) añadir N,N-dimetiletanolamina como agente neutralizante al prepolímero de poliuretano; y en donde el prepolímero de poliuretano comprende un grupo colgante dispersable en agua, el grupo colgante dispersable en agua comprende un grupo ion carboxilato

- 15 iii) en presencia de hidrazina o al menos una polihidrazida, hacer reaccionar el prepolímero de poliuretano con un compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo representado por la fórmula II y al menos un compuesto etilénicamente insaturado distinto de la fórmula I y la fórmula II mediante polimerización por radicales libres,



formando de este modo el polímero autorreticulable que tiene una cadena principal molecular que contiene enlaces de uretano, y un grupo funcional hidrazida y un grupo funcional carbonilo capaz de reaccionar con el grupo funcional hidrazida enlazado químicamente a la cadena principal molecular,

- 25 en donde, PU representa un segmento de poliuretano; R^1 representa H o metilo; Bg representa un resto orgánico divalente en el que el átomo del resto orgánico divalente unido directamente a -CO-L no es un heteroátomo cuya electronegatividad es mayor que la del átomo de carbono, o Bg es hueco; y L representa H o metilo.

- 30 9. Una dispersión acuosa que contiene partículas del polímero autorreticulable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la dispersión acuosa está sustancialmente libre de hidrazina o polihidrazida libre.

- 35 10. Un proceso para la preparación de la dispersión acuosa según la reivindicación 9, que comprende:

A) hacer reaccionar un diisocianato en exceso con al menos un compuesto de polihidroxilo, un compuesto etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional reactivo con isocianato y un compuesto de polihidroxilo con un grupo colgante dispersable en agua, formando de este modo un prepolímero de poliuretano que contiene un grupo funcional etilénicamente insaturado y un grupo colgante dispersable en agua y terminado por un grupo funcional isocianato, en donde el grupo colgante dispersable en agua comprende un grupo de iones carboxilato;

40 B) añadir N,N-dimetiletanolamina como agente neutralizante al prepolímero de poliuretano; y

45 C) en presencia de hidrazina o al menos una polihidrazida, dispersar el prepolímero de poliuretano, un compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo y al menos un compuesto etilénicamente insaturado distinto de dicho prepolímero de poliuretano y dicho compuesto etilénicamente insaturado que contiene carbonilo en agua, formando de este modo una solución de suspensión; y

50 D) hacer reaccionar la solución de suspensión mediante polimerización con radicales libres, obteniendo de este modo la dispersión acuosa,

en donde la dispersión acuosa está sustancialmente libre de hidrazina o polihidrazida libre.

- 55 11. Una composición de revestimiento, que comprende el polímero autorreticulable según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o la dispersión acuosa según la reivindicación 9 o el polímero autorreticulable preparado por la reivindicación 9 o la dispersión acuosa preparada mediante el proceso según la reivindicación 11 como una resina polimérica, y aditivos adicionales.

- 60 12. Un sustrato aplicado sobre el mismo con la composición de revestimiento según la reivindicación 11 o un revestimiento formado a partir del mismo.