(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 374 072**

(51) Int. CI.:

C08G 18/08	(2006.01)	***C08G 18/82***	(2006.01)
C08G 18/10	(2006.01)		
C08G 18/12	(2006.01)		
C09D 175/00	(2006.01)		
C09D 175/02	(2006.01)		
C09D 175/04	(2006.01)		
C08G 18/44	(2006.01)		
C08G 18/28	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		
C08J 9/30	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **07723624 .8**

(96) Fecha de presentación: **27.03.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2181133**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **05.05.2010**

(54) Título: **RECUBRIMIENTO MICROPOROSO BASADO EN POLIURETANO-POLIUREA.**

(30) Prioridad:
08.04.2006 DE 102006016638

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.02.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.02.2012

(73) Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

(72) Inventor/es:
RISCHE, Thorsten;
CASSELMANN, Holger;
FELLER, Thomas;
HECKES, Michael;
DÖRR, Sebastian;
RUDHARDT, Daniel y
MICHAELIS, Thomas

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Recubrimiento microporoso basado en poliuretano-poliurea

La invención se refiere a nuevos recubrimientos microporosos así como a un procedimiento para la producción de recubrimientos microporosos

En el campo del recubrimiento textil los poliuretanos tienen en sus distintas formas de aplicación - disolución, high solid, dispersiones acuosas – tradicionalmente un alto rango. A este respecto la tendencia, sobre todo en el sector de los recubrimientos, se aleja desde hace años por las ventajas ecológicas cada vez más fuertemente de los sistemas de disolvente hacia los sistemas high solids y en especial a los acuosos.

Algo distinta es la situación todavía en los cueros sintéticos de poliuretano. Estos recubrimientos microporosos se producen conforme al estado actual de la técnica todavía mayoritariamente por el llamado proceso de coagulación en baño.

En el proceso de coagulación en baño utilizado actualmente con preferencia se recubren o impregnan materiales textiles con poliuretanos disueltos en disolventes orgánicos (p.ej. dimetilformamida). La coagulación se realiza inmediatamente a continuación por inmersión en un baño de agua. Los recubrimientos resultantes se caracterizan por su plasticidad y buena impermeabilidad al agua. El procedimiento, debido a las propiedades específicas del disolvente orgánico (comportamiento de disolución, miscibilidad con agua, etc.), está asociado al uso de este disolvente.

Los inconvenientes de este procedimiento radican en especial en las medidas necesarias y costosas para la manipulación segura, para el procesamiento y reciclaje de las muy grandes cantidades de disolvente.

En métodos alternativos como la coagulación por evaporación, que se basa en el uso de un disolvente volátil y de un no disolvente para el aglutinante poco volátil, en primer lugar se volatiliza con calentamiento cuidadoso preferiblemente el disolvente, de modo que el aglutinante se coagula por la proporción constantemente en aumento del no disolvente; resulta un inconveniente además de la igualmente necesaria utilización de grandes cantidades de disolvente el enorme coste técnico necesario y las muy limitadas posibilidades de optimización por los parámetros de proceso.

La coagulación con sal, ácido o electrolito igualmente utilizada se realiza por inmersión del substrato recubierto o, como en el caso de los guantes, del molde sumergido primeramente en la dispersión, en una solución salina concentrada o en agua mezclada con ácido o similar, coagulando el aglutinante por el elevado contenido de electrolito. Los inconvenientes de este procedimiento radican en la realización técnicamente complicada y sobre todo en la elevada producción de aguas residuales cargadas.

El procedimiento del prepolímero, según el cual un substrato recubierto con prepolímero de isocianato se sumerge en agua y entonces, con disociación de CO_2 se forma una poliurea de estructura porosa, se muestra como inconveniente entre otras cosas debido a la muy elevada reactividad de las formulaciones y los cortos tiempos de procesamiento asociados.

La posible coagulación por incremento de temperatura para aglutinantes no post-reticulables ajustados de forma sensible a la temperatura conduce frecuentemente a resultados de recubrimiento inaceptables.

El documento DE-A 19 856 412 describe un procedimiento para la coagulación acuosa basado en dispersiones acuosas de poliuretano post-reticulables que resulta sin o solo con un pequeño contenido de disolvente orgánico y sin uso de baños de sal, ácido u otros electrolitos y representa en suma un proceso sencillo. El procedimiento descrito es adecuado en especial para el recubrimiento de películas compactas microporosas de pequeño espesor de capa.

El documento DE-A 10 300 478 describe un procedimiento basado en las dispersiones acuosas de poliuretano post-reticulables del documento DE-A 19 856 412 conforme al que estas se aplican espumadas sobre un substrato textil y ahí se coagulan térmicamente a temperaturas de 100ºC a 110ºC mediante coagulantes especiales y se utilizan para la producción de recubrimientos compactos que encuentran aplicación p.ej. como ante sintético estampado en automóviles, sobre muebles o en el sector de la confección.

La producción de recubrimientos microporosos con elevadas aplicaciones de capas mediante coagulación acuosa no se ha resuelto todavía satisfactoriamente conforme al estado actual de la técnica sobre la base de las dispersiones de poliuretanopoliurea (dispersiones de PUR) acuosas inocuas ecológicamente y es por consiguiente objetivo de la presente invención.

La adición de coagulantes habituales a dispersiones de PUR conduce siempre a la precipitación espontánea del poliuretano y no es por consiguiente ningún método adecuado para la fabricación de pastas extensibles.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que con dispersiones de PUR (I) especiales en combinación con coagulantes catiónicos (II) se consigue obtener pastas extensibles, siendo los coagulantes (II) compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos catiónicos.

Se ha encontrado además ahora que pueden producirse recubrimientos microporosos con elevadas aplicaciones de capas mediante un nuevo procedimiento que contiene los siguientes pasos:

A. Preparación de una composición de agente de recubrimiento extensible (1) que contiene una dispersión de poliuretanopoliurea (I) acuosa hidrofilizada aniónicamente y un coagulante catiónico (II), siendo el coagulante catiónico (II) un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos catiónicos

B. Espumación de (1) con coagulación simultánea al menos parcial de la espuma a baja temperatura

C. Aplicación de la composición (1) espumada y al menos parcialmente coagulada sobre un soporte textil

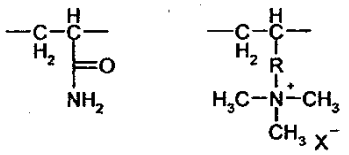
D. Secado y dado el caso

F. Fijación de la matriz de espuma mediante un paso de secado adicional a mayor temperatura

Es también objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de la composición de agente de recubrimiento extensible (1) caracterizado porque este contiene los componentes seleccionados del grupo de

I.) dispersiones de poliuretano acuosas hidrofilizadas aniónicamente con un contenido de grupos COO^-, SO_3^+ o PO_3^{2-} entre 0,1 a 15 miliequivalentes por 100 g de resina sólida;

II.) coagulantes catiónicos, preferiblemente que contienen unidades estructurales conforme a la fórmula general (2), con especial preferencia unidades estructurales conforme a la fórmula general (1) y la fórmula general (2),



Fórmula (1) Fórmula (2)

en las que

R es C=O, $-COO(CH_2)_2-$ o $-COO(CH_2)_3-$ y

X un ion haluro, preferiblemente cloruro; siendo los coagulantes catiónicos (II) compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos catiónicos,

III.) espumantes;

IV.) reticulantes así como

V.) dado el caso espesantes

y estos se mezclan homogéneamente entre sí en secuencia discrecional antes del paso B.) conforme a procedimientos de mezcla conocidos.

Las dispersiones de poliuretano (II) acuosas hidrofilizadas aniónicamente contenidas en las composiciones conforme a la invención pueden obtenerse

A) preparando prepolímeros isocianatofuncionales a partir de

A1) poliisocianatos orgánicos

A2) polioles polímeros con pesos moleculares numéricos medios de 400 a 8000 g/mol, preferiblemente de 400 a 6000 g/mol y con especial preferencia de 600 a 3000 g/mol y funcionalidades OH de 1,5 a 6, preferiblemente de 1,8 a 3, con especial preferencia de 1,9 a 2,1, y

A3) dado el caso compuestos hidroxifuncionales con pesos moleculares de 32 a 400 g/mol y

A4) dado el caso agentes de hidrofilización reactivos frente a isocianatos, aniónicos o potencialmente aniónicos y/o dado el caso no iónicos,

B) cuyos grupos NCO libres se hacen reaccionar entonces total o parcialmente con alargamiento de cadena

B1) dado el caso con compuestos aminofuncionales con pesos moleculares de 32 a 400 g/mol y/o

B2) agentes de hidrofilización reactivos frente a isocianatos, preferiblemente aminofuncionales, aniónicos o potencialmente aniónicos

y los prepolímeros así obtenidos antes, durante o después del paso B) se dispersan en agua, transformándose los grupos potencialmente iónicos dado el caso contenidos por reacción parcial o total con un agente de neutralización en la forma iónica.

Para conseguir una hidrofilización aniónica en A4) y/o B2) deben utilizarse agentes de hidrofilización que presenten por lo menos un grupo reactivo frente a grupos NCO, como grupos amino, hidroxi o tiol y además de esto que presenten como grupos potencialmente aniónicos $-COO^-$ o $-SO_3^-$ o $-PO_3^{2-}$ como formas aniónicas o sus formas ácidas total o parcialmente protonadas.

Las dispersiones de poliuretano (I) acuosas aniónicas preferidas tienen un grado bajo de grupos aniónicos hidrófilos, preferiblemente de 0,1 a 15 miliequivalentes por 100 g de resina sólida.

Para conseguir una buena estabilidad frente a la sedimentación el tamaño de partícula numérico medio de las dispersiones de poliuretano (I) se encuentra preferiblemente en menos de 750 nm, con especial preferencia en menos de 500 nm y con muy especial preferencia en menos de 400 nm, determinado mediante espectroscopia de correlación láser.

La relación de grupos NCO de los compuestos del componente A1) a grupos reactivos frente a NCO, como grupos amino, hidroxi o tiol de los compuestos de los componentes A2) a A4) asciende en la preparación del prepolímero NCO-funcional a 1,05 a 3,5, preferiblemente 1,2 a 3,0, con especial preferencia 1,3 a 2,5.

Los compuestos aminofuncionales en la etapa B) se utilizan en una cantidad tal que la relación de equivalentes de grupos amino reactivos frente a isocianatos de estos compuestos a los grupos isocianato libres del prepolímero ascienda a 40 a 150%, preferiblemente a entre 50 y 125%, con especial preferencia a entre 60 y 120%.

Son poliisocianatos adecuados del componente A1) los poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos con una funcionalidad NCO de 2 conocidos de por sí por el técnico en la materia.

Son ejemplos de tales poliisocianatos adecuados 1,4-butilendiisocianato, 1,6-hexametilendisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4 y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isómeros o sus mezclas de contenidos de isómeros discrecionales 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'- y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI), así como alquil-2,6-diisocianatohexanoatos (lisindiisocianatos) con grupos alquilo C1-C8.

Además de los poliisocianatos anteriormente indicados pueden utilizarse también proporciones de diisocianatos modificados con estructura uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona así como poliisocianato no modificado con más de 2 grupos NCO por molécula, sea p.ej. 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato) o trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato.

Preferiblemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo anteriormente indicado con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente y una funcionalidad NCO media de la mezcla de 2 a 4, preferiblemente de 2 a 2,6 y con especial preferencia de 2 a 2,4.

Con especial preferencia se utilizan en A1 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isómeros, así como sus mezclas.

En A2) se utilizan polioles polímeros con un peso molecular numérico medio M_n de 400 a 8000 g/mol, preferiblemente de 400 a 6000 g/mol y con especial preferencia de 600 a 3000 g/mol. Estos presentan preferiblemente una funcionalidad OH de 1,5 a 6, con especial preferencia de 1,8 a 3, con muy especial preferencia de 1,9 a 2,1.

Tales polioles polímeros son los poliolésteres, poliolacrilatos, polioluretanos, poliolcarbonatos, polioléteres,

poliolesteracrilatos, polioluretaoacrilatos, polioluretanoésteres, polioluretanoéteres, polioluretanocarbonatos y poliolestercarbonatos conocidos de por sí en la tecnología de lacas de poliuretano. Estos pueden utilizarse en A2) solos o en mezclas discrecionales entre sí.

Tales poliolésteres son los policondensados de di- así como dado el caso tri- y tetraoles y ácidos di- así como dado el caso tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas conocidos de por sí. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden utilizarse también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.

Son ejemplos de dioles adecuados etilengilcol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles como polietilenglicol, además 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol o éster de neopentilglicol del ácido hidroxipiválico, siendo preferidos el hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol y éster de neopentilglicol del ácido hidroxipiválico. Además pueden utilizarse también polioles como trimetilolpropano, glicerina, eritrita, pentaeritrita, trimetilolbenceno o trishidroxietilisocianurato.

Como ácidos dicarboxílicos pueden utilizarse ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ,acido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico y/o ácido 2,2-dimetilsuccínico,.

En tanto que la funcionalidad media del poliol a esterificar sea > 2, pueden coutilizarse también adicionalmente ácidos monocarboxílicos, como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.

Son ácidos preferidos ácidos alifáticos o aromáticos del tipo anteriormente indicado. Son especialmente preferidos el ácido adípico, el ácido isoftálico y dado el caso el ácido trimelítico.

Ácidos hidroxicarboxílicos que pueden coutilizarse como reactantes en la preparación de un poliolésteres con grupos hidroxilo terminales son por ejemplo el ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxiesteárico y similares. Son lactonas adecuadas la caprolactona, butirolactona y homólogos. Es preferida la caprolactona.

Igualmente pueden utilizarse en A2) policarbonatos que presenten grupos hidroxilo, preferiblemente polidiolcarbonatos, con pesos moleculares numéricos medios M_n de 400 a 8000 g/mol, preferiblemente de 600 a 3000 g/mol. Estos pueden obtenerse por reacción de derivados del ácido carbónico, como carbonato de difenilo o fosgeno, con polioles, preferiblemente dioles.

Son ejemplos de tales dioles etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol, 1,3-dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y dioles modificados con lactona del tipo anteriormente indicado.

Preferiblemente el polidiolcarbonato contiene de 40 a 100% en peso de hexanodiol, preferiblemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol. Tales derivados de hexanodiol se basan en hexanodiol y presentan además de grupos OH terminales grupos éster o éter. Tales derivados pueden obtenerse por reacción de hexanodiol con caprolactona en exceso o por eterificación de hexanodiol consigo mismo dando di- o trihexilenglicol.

En lugar o además de polidiolcarbonatos puros pueden utilizarse también polidioletercarbonatos en A2).

Los policarbonatos que presentan grupos hidroxilo tiene preferiblemente estructura lineal.

Igualmente pueden utilizarse en A2) polioléteres.

Son adecuados por ejemplo los politetrametilenglicoléteres conocidos de por sí en la química de los poliuretanos, como los que pueden obtenerse por polimerización de tetrahidrofurano mediante apertura catiónica de anillo.

Son igualmente adecuados polioléteres que se basan en productos de adición conocidos de por sí de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o epiclorhidrina a moléculas iniciadoras di- o polifuncionales. Pueden utilizarse también como componente A4) polioléteres basados en la adición al menos parcial de óxido de etileno a moléculas iniciadoras di- o polifuncionales (agentes de hidrofilización no iónicos).

Como moléculas iniciadoras adecuadas pueden utilizarse todos los compuestos conocidos del estado de la técnica, como por ejemplo agua, butildiglicol, glicerina, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, sorbita, etilendiamina, trietanolamina, 1,4-butanodiol. Son moléculas iniciadoras preferidas agua, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol y butildiglicol.

Formas de realización especialmente preferidas de las dispersiones de poliuretano (I) contienen como componente A2) una mezcla de poliolcarbonatos y polioltetrametilenglicoles, ascendiendo en esta mezcla la proporción de poliolcarbonatos en la mezcla a 20 a 80% en peso y la proporción de polioltetrametilenglicoles a 80 a 20% en peso. Preferiblemente es una proporción de 30 a 75% en peso de polioltetrametilenglicoles y una proporción de 25 a 70% en peso de poliolcarbonatos. Con especial preferencia es una proporción de 35 a 70% en peso de polioltetrametilenglicoles y una proporción de 30 a 65% en peso de poliolcarbonatos, respectivamente con la condición de que la suma de los porcentajes en peso de los poliol-carbonatos y -tetrametilenglicoles sea el 100% y la proporción de la suma de los poliol-carbonatos y –tetrametilenglicoléteres en el componente A2) ascienda al menos al 50% en peso, preferiblemente al 60% en peso y con especial preferencia al menos al 70% en peso.

Los compuestos del componente A3) poseen pesos moleculares de 62 y 400 g/mol.

En A3) pueden utilizarse polioles del intervalo de peso molecular indicado con hasta 20 átomos de carbono, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, hidroquinonadihidroxietiléter, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado, (2,2-bis(4-hidroxciclohexil)propano), trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita así como sus mezclas discrecionales entre sí.

Son también adecuados diolésteres del intervalo de peso molecular indicado como éster de α-hidroxibutilo del ácido ε-hidroxicaproico, éster de ω-hidroxihexilo del ácido γ-hidroxibutírico, éster de (β-hidroxietilo) del ácido adípico o éster de bis(β-hidroxietilo) del ácido tereftálico.

Además pueden utilizarse en A3) también compuestos que contienen grupos hidroxilo monofuncionales reactivos frente a isocianatos. Son ejemplos de tales compuestos monofuncionales etanol, n-butanol, etilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonobutiléter, propilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonometiléter, tripropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonopropiléter, propilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicolmonobutiléter, tripropilenglicolmonobutiléter, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol.

Son compuestos preferidos del componente A3) 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol y trimetilolpropano.

Por compuestos hidrofilizantes aniónicos o potencialmente aniónicos del componente A4) se entiende todos los compuestos que presentan al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, como un grupo hidroxilo, así como al menos una funcionalidad como p.ej. $-COO^-M^+$, $-SO_3^-M^+$, $-PO(O^-M^+)_2$ con M por ejemplo igual a catión metálico, H^+, NH_4^+, NHR_3^+, en el que R puede ser respectivamente un resto alquilo C1-C12, un resto cicloalquilo C5-C6 y/o un resto hidroxialquilo C2-C4, que en interacción con medios acuosos introduce un equilibrio de disociación dependiente del valor del pH y de este modo puede estar cargado negativamente o ser neutro. Son compuestos hidrofilizantes aniónicos o potencialmente aniónicos adecuados ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos y sus sales. Son ejemplos de tales compuestos hidrofilizantes aniónicos o potencialmente aniónicos el ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico y el aducto propoxilado de 2-butenodiol y $NaHSO_3$, como está descrito en el documento DE-A 2 446 440, página 5 - 9, fórmula I-III. Son compuestos hidrofilizantes aniónicos o potencialmente aniónicos del componente A4) preferidos aquellos del tipo indicado anteriormente que disponen de grupos carboxilato o ácido carboxílico y/o grupos sulfonato.

Son compuestos hidrofilizantes aniónicos o potencialmente aniónicos A4) especialmente preferidos aquellos que contienen los grupos carboxilato o ácido carboxílico como grupos iónicos o potencialmente iónicos, como el ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico y ácido hidroxipiválico o sus sales.

Son compuestos hidrofilizantes no iónicos del componente A4) p.ej. polioxialquilenéteres que contienen al menos un grupo hidroxi o amino, preferiblemente al menos un grupo hidroxi.

Son ejemplos los polioxialquilenpolieteralcoholes monohidroxifuncionales que presentan como media estadística de 5 a 70, preferiblemente de 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula, como los que son accesibles de modo conocido por alcoxilación de moléculas iniciadoras (p.ej. en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, editorial Chemie, Weinheim pág. 31 - 38).

Estos son o bien polioxietilenéteres puros o bien polioxialquilenéteres mixtos, conteniendo al menos un 30% en moles, preferiblemente al menos un 40% en moles, referido a todas las unidades de óxido de alquileno contenidas, de unidades de óxido de etileno.

Son compuestos no iónicos especialmente preferidos polioxialquilenpoliéteres mixtos monofuncionales que presentan de 40 a 100% en moles de unidades de óxido de etileno y de 0 a 60% en moles de unidades de óxido de propileno.

Son moléculas iniciadoras adecuadas para tales agentes de hidrofilización no iónicos monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isómeros, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-ooctadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isómeros o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicolmonoalquiléteres, como por ejemplo dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados como alcohol alílico, 1,1-dimetilalilalcohol o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenoles isómeros, alcoholes aralifáticos como alcohol bencílico alcohol anísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciclohexilamina así como aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Son moléculas iniciadoras preferidas monoalcoholes saturados del tipo anteriormente indicado. Con especial preferencia se utilizan dietilenglicolmonobutiléter o n-butanol como moléculas iniciadoras.

Para la reacción de alcoxilación son óxidos de alquileno adecuados en especial óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden utilizarse en secuencia discrecional o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

Como componente B1) pueden utilizarse di- o poliaminas como 1,2-etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, dietilentriamina, triaminononano, 1,3- y 1,4-xililendiamina, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-tetrametil-1,3- y -1,4-xililediamina y 4,4-diaminociclohexilmetano y/o dimetiletilendiamina. Igualmente es posible el uso de hidrazina o de hidrazidas como dihidrazida del ácido adípico. Son preferidas isoforondiamina, 1,2-etilendiamina, 1,4-diaminobutano, hidrazina y dietilentriamina.

Además de esto como componente B1) pueden utilizarse también compuestos que además de un grupo amino presenten también grupos amino secundarios o que además de un grupo amino (primario o secundario) presenten también grupos OH. Son ejemplos de estos aminas primarias/secundarias, como dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, alcanolaminas como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina.

Además como componente B1) pueden utilizarse también compuestos amina monofuncionales reactivos frente a isocianatos, como por ejemplo metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamino, dietil(metil)aminopropilamino, morfolina, piperidina, o derivados substituidos adecuados de los mismos, amidaminas de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetimas de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias, como N,N-dimetilaminopropilamina.

Son compuestos preferidos del componente B1) hidrazina, 1,2-etilendiamina, 1,4-diaminobutano e isoforondiamina.

Por compuestos hidrofilizantes aniónicos o potencialmente aniónicos del componente B2) se entiende todos los compuestos que presentan al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, preferiblemente un grupo amino, así como al menos una funcionalidad como p.ej. $-COO^-M^+$, $-SO_3^-M^+$, $-PO(O^-M^+)_2$ con M por ejemplo igual a catión metálico, H^+, NH_4^+, NHR_3^+, en el que R puede ser respectivamente un resto alquilo C1-C12, un resto cicloalquilo C5-C6 y/o un resto hidroxialquilo C2-C4, que en interacción con medios acuosos introduce un equilibrio de disociación dependiente del valor del pH y de este modo puede estar cargado negativamente o ser neutro.

Son compuestos hidrofilizantes aniónicos o potencialmente aniónicos adecuados ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos así como ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales. Son ejenplos de tales agentes hidrofilizantes aniónicos o potencialmente aniónicos N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamino-propil- o -butilsulfónico, ácido 1,2- ó 1,3-propilendiamino-β-etilsulfónico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico y el producto de adición de IPDA y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1). Además puede utilizarse como agente hidrofilizante aniónico o potencialmente aniónico el ácido ciclohexilaminopropanoico (CAPS) conocido por el documento WO-A 01/88006.

Son agentes hidrofilizantes aniónicos o potencialmente aniónicos del componente B2) preferidos aquellos del tipo anteriormente indicado que disponen de grupos carboxilato o ácido carboxílico y/o grupos sulfonato, como las sales de N-(2-aminoetil)-β-alanina, del ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico o del producto de adición de IPDA y ácido acrílico (véase el documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1).

Para la hidrofilización pueden utilizarse también mezclas de agentes de hidrofilización aniónicos o potencialmente aniónicos y agentes de hidrofilización no iónicos.

En una forma de realización preferida para la preparación de las dispersiones de poliuretano especiales se adicionan los componentes A1) a A4) y B1) a B2) en las siguientes cantidades, sumando siempre las cantidades individuales el

100% en peso:

5 a 40% en peso de componente A1),

55 a 90% en peso de A2),

0,5 a 20% en peso de suma de los componentes A3) y B1),

0,1 a 25% en peso de suma de los componentes componente A4) y B2), utilizándose referido a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) de 0,1 a 5% en peso de agentes de hidrofilización aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2).

En una forma de realización especialmente preferida para la preparación de las dispersiones de poliuretano especiales los componentes A1) a A4) y B1) a B2) se utilizan en las siguientes cantidades, sumando siempre las cantidades individuales el 100% en peso:

5 a 35% en peso de componente A1),

60 a 90% en peso de A2),

0,5 a 15% en peso de suma de los componentes A3) y B1),

0,1 a 15% en peso de suma de los componentes componente A4) y B2), utilizándose referido a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) de 0,2 a 4% en peso de agentes de hidrofilización aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2).

En una forma de realización muy especialmente preferida para la preparación de las dispersiones de poliuretano especiales los componentes A1) a A4) y B1) a B2) se utilizan en las siguientes cantidades, sumando siempre las cantidades individuales el 100% en peso:

10 a 30% en peso de componente A1),

65 a 85% en peso de A2),

0,5 a 14% en peso de suma de los componentes A3) y B1),

0,1 a 13,5% en peso de suma de los componentes componente A4) y B2), utilizándose referido a las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2) de 0,5 a 3% en peso de agentes de hidrofilización aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2).

La preparación de las dispersiones de poliuretano (I) hidrofilizadas aniónicamente puede llevarse a cabo en una o varias etapas en reacción homogénea o en varias etapas, parcialmente en fase dispersa. Tras llevar a cabo total o parcialmente la poliadición de A1) a A4) se realiza a continuación un paso de dispersión, emulsión o disolución. A continuación se realiza dado el caso otra poliadición o modificación en fase dispersa.

A este respecto pueden utilizarse todos los procedimientos conocidos del estado de la técnica como p.ej. el procedimiento de mezcla de prepolímero, el procedimiento de la acetona o el procedimiento de dispersión en masa fundida. Preferiblemente se utiliza el procedimiento de la acetona.

Para la preparación por el procedimiento de la acetona se disponen habitualmente total o parcialmente los componentes A2) a A4) y el componente de poliisocianato A1) para la preparación de un prepolímero de poliuretano isocianatofuncional y dado el caso se diluye con un disolvente miscible con agua pero inerte frente a grupos isocianato y se calienta a temperaturas en el intervalo de 50 a 120ºC. Para la aceleración de la reacción de adición de isocianato pueden utilizarse los catalizadores conocidos en la química de los poliuretanos.

Son disolventes adecuados los disolventes alifáticos cetofuncionales habituales como acetona, 2-butanona, que pueden añadirse no solamente al principio de la preparación, sino también en partes también más tarde. Son preferidos la acetona y la 2-butanona.

Pueden utilizarse adicionalmente otros disolventes como xileno, tolueno, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, disolventes con unidades éter o éster y eliminarse total o parcialmente por destilación o permanecer totalmente en la dispersión en el caso de la N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona. Pero preferiblemente además de los disolventes cetofuncionales alifáticos habituales no se utiliza ningún otro disolvente.

A continuación se dosifican los componentes de A1) a A4) que dado el caso no se hayan adiconado todavía al

principio de la reacción.

En la preparación del prepolímero de poliuretano de A1) a A4) la relación cuantitativa de materia de grupos isocianato a grupos reactivos frente a isocianatos asciende a 1,05 a 3,5, preferiblemente a 1,2 a 3,0, con especial preferencia a 1,3 a 2,5.

La reacción de los componentes A1) a A4) para dar el prepolímero se realiza total o parcialmente, pero preferiblemente totalmente. Se obtienen así, en substancia o en disolución, prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres.

En el paso de neutralización para la transformación parcial o total de grupos potencialmente aniónicos en grupos aniónicos se utilizan bases como aminas terciarias, p.ej. trialquilaminas con 1 a 12, preferiblemente 1 a 6, átomos de C, con especial preferencia 2 a 3 átomos de C, en cada resto alquilo o bases de metales alcalinos como los correspondientes hidróxidos.

Son ejemplos de ellas trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, tripropilamina, N-metilmorfolina, metildiisopropilamina, etildiisopropilamina y diisopropiletilamina. Los restos alquilo pueden portar también por ejemplo grupos hidroxilo, como en el caso de las dialquilmonoalcanol-, alquildialcanol- y trialcanolaminas. Como agentes de neutralización pueden utilizarse también dado el caso bases inorgánicas, como solución acuosa de amoniaco o hidróxido sódico o potásico.

Son preferidos amoniaco, trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropiletilamina así como hidróxido sódico e hidróxido potásico, son especialmente preferidos hidróxido sódico e hidróxido potásico.

La cantidad de materia de las bases asciende a 50 y 125% en moles, preferiblemente a entre 70 y 100% en moles de la cantidad de materia de los grupos ácidos a neutralizar. La neutralización puede realizarse también simultáneamente con la dispersión si el agua de dispersión contiene ya el agente de neutralización.

A continuación, en otro paso del procedimiento, en caso de que no se haya realizado o solo parcialmente, el prepolímero obtenido se disuelve usando cetonas alifáticas como acetona o 2-butanona.

En el alargamiento de cadena en la etapa B) se hacen reaccionar parcialmente o totalmente componentes NH_2- y/o NH-funcionales con los grupos isocianato todavía restantes del prepolímero. Preferiblemente el alargamiento/terminación de cadena se lleva a cabo antes de la dispersión en agua.

Para la terminación de cadena se utilizan habitualmente aminas B1) con un grupo reactivo frente a isocianatos, como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina o derivados substituidos adecuados de las mismas, amidaminas de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetimas de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias, como N,N-dimetilaminopropilamina.

Si se utilizan para el alargamiento de cadena parcial o total agentes de hidrofilización aniónicos o potencialmente aniónicos conforme a la definición de B2) con grupos NH_2 o NH, el alargamiento de cadena de los prepolímeros se realiza preferiblemente antes de la dispersión.

Los componentes amínicos B1) y B2) pueden dado el caso utilizarse en forma diluida con agua o disolventes en el procedimiento conforme a la invención solos o en mezclas, siendo posible básicamente cualquier secuencia de adición.

Cuando se coutiliza agua o disolvente orgánico como diluyente, entonces el contenido de diluyente en el componente utilizado en B) para el alargamiento de cadena asciende preferiblemente a 70 a 95% en peso.

La dispersión se realiza preferiblemente a continuación del alargamiento de cadena. Para ello, el polímero de poliuretano disuelto y con la cadena alargada se agita dado el caso con fuerte cizallamiento, como p.ej. agitación enérgica, bien incorporado en el agua de dispersión o bien agitando a la inversa añadiendo el agua de dispersión a las soluciones del polímero de poliuretano con la cadena alargada. Preferiblemente el agua se añade en el polímero de poliuretano con la cadena alargada disuelto.

El disolvente todavía contenido en las dispersiones tras el paso de dispersión se elimina habitualmente a continuación por destilación. Es igualmente posible una eliminación ya durante la dispersión.

El contenido residual de disolventes orgánicos en las dispersiones de poliuretano (I) asciende típicamente a menos de 1,0% en peso referido a la dispersión total.

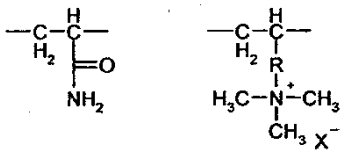
El valor del pH de las dispersiones de poliuretano (I) conforme a la invención asciende típicamente a menos de 9,0, preferiblemente a menos de 8,5, con especial preferencia a menos de 8,0 y con muy especial preferencia se encuentra en 6,0 a 7,5.

El contenido de materia sólida de las dispersiones de poliuretano (I) asciende a 40 a 70, preferiblemente a 50 a 65, con especial preferencia a 55 a 65% en peso.

Las dispersiones de poliuretano (I) pueden no estar funcionalizadas o estar funcionalizadas con grupos hidroxilo o amino. Además de esto, en una forma de realización no preferida las dispersiones (I) pueden contar también con grupos reactivos en forma de grupos isocianato bloqueados, como se describe p.ej. en el documento DE-A 19 856 412.

Como coagulantes (II) pueden utilizarse en las composiciones todos los compuestos orgánicos que contengan al menos 2 grupos catiónicos, preferiblemente todos los agentes de floculación y precipitación catiónicos conocidos del estado de la técnica, como homo- o copolímeros catiónicos de sales del poli[acrilato de 2-(N,N,N-trimetilamino)-etilo], polietilenimina, poli[N-(dimetilamino-metil)acrilamida], acrilamidas substituidas, metacrilamidas substituidas, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilimidazol, 2-vinilpiridina o 4-vinilpiridina.

Son coagulantes (II) preferidos copolímeros catiónicos de la acrilamida que presentan unidades estructurales de la fórmula general (2), con especial preferencia son copolímeros catiónicos de la acrilamida que presentan unidades estructurales de la fórmula (1) y aquellas de la fórmula (2),



Fórmula (1) Fórmula (2)

en las que

R es C=O, $-COO(CH_2)_2-$ o $-COO(CH_2)_3-$ y

X un ion haluro, preferiblemente cloruro.

Con especial preferencia como coagulante catiónico (II) se utilizan aquellos polímeros con un peso molecular numérico medio de 500.000 a 50.000.000 g/mol.

Tales coagulantes (II) se comercializan por ejemplo bajo el nombre comercial Praestol® (Degussa Sockhausen, Krefeld, DE) como floculante para fangos de clarificación. Son coagulantes preferidos del tipo Praestol® Praestol® K111L, K122L, K133L, BC 270L, K 144L, K 166L, BC 55L, 185K, 187K, 190K, K222L, K232L, K233L, K234L, K255L, K332L, K333L, K 334L, E 125, E 150 así como sus mezclas. Son coagulantes muy especialmente preferidos Praestol® 185K, 187K y 190K así como sus mezclas.

Los contenidos residuales de monómeros, en especial acrilamida, se encuentran en los coagulantes anteriormente descritos preferiblemente en menos de 1% en peso, con especial preferencia en menos de 0,5% en peso y con muy especial preferencia en menos de 0,025% en peso.

Los coagulantes pueden utilizarse en forma sólida o como disoluciones o dispersiones acuosas. Es preferido el uso de dispersiones o disoluciones acuosas.

Como estabilizadores de espuma (III) se utilizan compuestos comerciales conocidos, como por ejemplo amidas de ácidos grasos solubles en agua, sulfosuccinamidas, hidrocarburosulfonatos o compuestos de tipo jabón (sales de ácidos grasos), por ejemplo aquellos en los que el resto lipófilo contiene de 12 a 24 átomos de carbono; en especial alcanosulfonatos con 12 a 22 átomos de carbono, alquilbencenosulfonatos con 14 a 24 átomos de carbono en el resto de hidrocarburo completo, o amidas de ácidos grasos o sales de ácidos grasos de tipo jabón de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de carbono. Las amidas de ácidos grasos solubles en agua son preferiblemente amidas de ácidos grasos de mono- o di-(alcanol C2-3)-aminas. Las sales de ácidos grasos de tipo jabón pueden ser por ejemplo sales de metales alcalinos, sales de aminas o sales de amonio no substituidas. Como ácidos grasos se consideran en general compuestos conocidos, por ejemplo ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido ricinoleico, ácido behénico o ácido araquídico, o también ácidos grasos técnicos, p.ej. ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido graso de soja o ácido oleico técnico, así como sus productos de

hidrogenación.

Los estabilizadores de espuma (III) son convenientemente aquellos que se descomponen o bien en las condiciones de espumación o bien en las condiciones de aplicación.

Preferiblemente se utiliza una mezcla de sulfosuccinamidas y estearatos de amonio. La mezcla de sulfosuccinamidas y estearatos de amonio contiene preferiblemente entre 20 y 60% en peso de estearato amónico, con especial preferencia de 30 a 50% en peso de estearato amónico y preferiblemente 80 y 40% de sulfosuccinamida, con especial preferencia de 70 a 50% en peso de sulfosuccinamida, refiriéndose los datos de porcentaje en peso a los componentes no volátiles de ambas clases de estabilizadores de espuma y sumando los porcentajes en peso de ambos el 100% en peso.

En los agentes de recubrimiento conforme a la invención están contenidos también reticulantes (IV). Según la elección del reticulante (IV) y de la dispersión de poliuretano (I) acuosa pueden prepararse tanto sistemas de un componente como también sistemas de dos componentes. Por sistemas de recubrimiento de un componente en el sentido de la presente invención debe entenderse a este respecto agentes de recubrimiento en los que pueden colocarse juntos componente aglutinante (I) y componente reticulante (IV) sin que tenga lugar una reacción de reticulación en medida remarcable o perjudicial para la posterior aplicación. Por sistemas de recubrimiento de dos componentes en el sentido de la presente invención se entiende agentes de revestimiento en los que el componente aglutinante (I) y el componente reticulante (IV) debido a su elevada reactividad deben almacenarse en recipientes separados. Los dos componentes se mezclan solamente poco antes de la aplicación y reaccionan entonces en general sin activación adicional. Son reticulantes (IV) adecuados por ejemplo reticulantes de poliisocianato bloqueados o no bloqueados, resinas de amida y amina-formaldehído, resinas fenólicas, resinas de aldehído y cetona, como p.ej. resinas de fenol-formaldehído, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de ésteres de ácidos carbámicos, resinas de triazina, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, resinas de cianamida o resinas de anilina. Son preferidas resinas de melamina-formaldehído en las que hasta el 20% en moles de la melamina puede estar reemplazado por cantidades equivalentes de urea. Es especialmente preferida la melamina metilolada, p.ej. bi-, tri- o tetrametilolamina.

Las resinas de melamina-formaldehído se utilizan habitualmente en forma de sus soluciones acuosas concentradas cuyo contenido de materia sólida asciende a 30 a 70% en peso, preferiblemente a 35 a 65% en peso así como con especial preferencia a 40 a 60% en peso.

Como espesantes (V) pueden utilizarse espesantes habituales, como derivados de dextrina, almidón o celulosa como éteres de celulosa o hidroxietilcelulosa, espesantes orgánicos totalmente sintéticos basados en ácidos poliacrílicos, polivinilpirrolidonas, compuestos de poli(met)acrilo o poliuretanos (espesantes asociativos) así como espesantes inorgánicos, como bentonitas o ácidos silícicos.

Las composiciones esenciales de la invención contienen, referido a substancia seca, típicamente de 80 a 99,5 partes en peso de la dispersión (I), de 0,5 a 5 partes en peso del coagulante catiónico (II), de 0,1 a 10 partes en peso de espumante (III), de 0 a 10 partes en peso de reticulante (IV) y de 0 a 10% en peso de espesante (V).

Preferiblemente las composiciones esenciales de la invención contienen, referido a substancia seca, de 85 a 97 partes en peso de la dispersión (I), de 0,75 a 4 partes en peso del coagulante catiónico (II), de 0,5 a 6 partes en peso de espumante (III), de 0,5 a 5 partes en peso de reticulante (IV) y de 0 a 5 partes en peso de espesante (V).

Con especial preferencia las composiciones esenciales de la invención contienen, referido a substancia seca, de 89 a 97 partes en peso de la dispersión (I), de 0,75 a 3 partes en peso del coagulante catiónico (II), de 0,5 a 5 partes en peso de espumante (III), de 0,75 a 4 partes en peso de reticulante (IV) y de 0 a 4 partes en peso de espesante (V).

Además de los componentes (I) - (IV) en las composiciones esenciales de la invención pueden utilizarse también otros aglutinantes acuosos. Tales aglutinantes acuosos pueden estar constiuidos p.ej. por polímeros de poliéster, de poliacrilato, de poliepóxido u otros de poliuretano. También es posible la combinación con aglutinantes endurecibles con radiación, como los descritos en el documento EP-A-0 753 531. Además también pueden utilizarse otras dispersiones aniónicas o no iónicas, como dispersiones de poli(acetato de vinilo), polietileno, poliestireno, polibutadieno, poli(cloruro de vinilo), poliacrilato y copolímeros.

La espumación en el procedimiento conforme a la invención se efectúa mediante agitación mecánica de la composición a números de revoluciones elevados, es decir con introducción de fuerzas de corte elevadas o disminuyendo la presión de un gas de expansión, como p.ej. la insuflación de aire comprimido.

La espumación mecánica puede realizarse con técnicas de agitación, mezcla y dispersión discrecionales. Por regla general se introduce a este respecto aire, pero también pueden utilizarse para ello nitrógeno y otros gases.

La preparación de los agentes de recubrimiento a partir de los componentes I-V.) se realiza por mezcla homogénea de todos los componentes en secuencia discrecional conforme a métodos conocidos en el estado de la técnica. El componente II puede añadirse también durante o después del paso de espumación.

Las composiciones de agentes de recubrimiento conforme a la invención pueden contener además también antioxidantes y/o fotoprotectores y/o otros coadyuvantes y aditivos, como por ejemplo emulsionantes, antiespumantes, espesantes. Finalmente también pueden contener cargas, plastificantes, pigmentos, soles de ácido silícico, dispersiones de aluminio, arcilla, agentes de nivelación o agentes tixotrópicos. Según el cuadro de propiedades deseado y el fin de uso de los agentes de recubrimiento conforme a la invención, sobre la base de la dispersión de PUR puede estar contenido hasta 70% en peso, referido a substancia seca total, de tales cargas en el producto final.

Además es posible modificar las composiciones de agentes de recubrimiento conforme a la invención mediante poliacrilatos. Para ello se lleva a cabo en presencia de la dispersión de poliuretano una polimerización en emulsión de monómeros olefínicamente insaturados, p.ej. ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes con 1 a 18 átomos de C, estireno, ésteres vinílicos o butadieno, como se describe p.ej. en los documentos DE-A 1 953 348, EP-A-0 167 188, EP-A-0 189 945 y EP-A-0 308 115. Los monómeros contienen uno o más dobles enlaces olefínicos. Además, los monómeros pueden contener grupos funcionales como grupos hidroxilo, epoxi, metilol o acetoacetoxi.

Otro objeto de la presente invención es el uso de los agentes de recubrimiento conforme a la invención para la producción de recubrimientos microporosos sobre los más distintos materiales de soporte.

Como materiales de soporte son adecuados en especial productos planos textiles, substratos planos de metal, vidrio, cerámica, hormigón, piedra natural, cuero, fibras naturales y plásticos como PVC, poliolefinas, poliuretano o similares.

Por productos planos textiles en el sentido de la presente invención debe entenderse por ejemplo, tejidos, géneros de punto, napas ligadas o no ligadas. Los productos planos textiles pueden estar constituidos por fibras sintéticas, naturales y/o sus mezclas. Para el procedimiento conforme a la invención básicamente son adecuados productos textiles de fibras discrecionales.

Los agentes de recubrimiento conforme a la invención son estables y poseen según su composición un tiempo de procesamiento de hasta 24 h como máximo.

Los agentes de recubrimiento conforme a la invención son, debido a su excelente extensibilidad con elevadas resistencias a tracción tras su configuración en película, especialmente adecuados para la producción de recubrimientos microporosos sobre substratos flexibles.

La producción de recubrimientos microporosos se realiza espumando primeramente los agentes de recubrimiento conforme a la invención que contienen los componentes I.)-V.).

La espumación en el procedimiento conforme a la invención se efectúa mediante agitación mecánica de la composición a altos números de revoluciones, es decir introduciendo elevadas fuerzas de corte o disminuyendo la presión de un gas de expansión, como p.ej. la insuflación de aire comprimido.

La espumación mecánica puede realizarse con técnicas de agitación, mezcla y dispersión mecánicas discrecionales. Por regla general se introduce a este respecto aire, pero también pueden utilizarse para ello nitrógeno y otros gases.

La espuma así obtenida se aplica en la espumación o inmediatamente después sobre un substrato o se vierte en un molde y se seca.

También es básicamente posible una aplicación de varias capas con pasos de secado intercalados.

Para un secado y fijación más rápido de las espumas se utilizan sin embargo preferiblemente temperaturas superiores a 30ºC. En el secado no deberían sobrepasarse sin embargo temperaturas de 200ºC, preferiblemente de 160ºC. También es práctico un secado en dos o más etapas con gradientes de temperaturas correspondientemente crecientes para evitar una ebullición del recubrimiento.

El secado se realiza por regla general usando aparatos de calefacción y secado conocidos de por sí, como armarios de secado (con recirculación de aire), aire caliente o rayos IR. También es posible el secado por conducción del substrato recubierto sobre superficies calientes, p.ej. rodillos.

La aplicación así como el secado pueden llevarse a cabo respectivamente de modo discontinuo o continuo, sin embargo se prefiere un procedimiento totalmente continuo.

Las espumas de poliuretano tienen antes de su secado típicamente densidades de espuma de 50 a 800 g/litro, preferiblemente de 200 a 700 g/litro, con especial preferencia de 300 a 600 g/litro (masa de todas las substancias utilizadas [en g] respecto al volumen de espuma de un litro).

Las espumas de poliuretano poseen tras su secado y coagulación una estructura microporosa, al menos parcialmente de poro abierto con células que se comunican entre sí. La densidad de las espumas secas se encuentra aquí típicamente en 0,3-0,7 g/cm^3, preferiblemente en 0,3-0,6 g/cm^3 y se encuentra con muy especial preferencia en 0,3 a 0,5 g/cm^3.

Las espumas de poliuretano presentan una buena resistencia mecánica y elevada elasticidad. Típicamente los valores para la resistencia a tracción máxima son mayores que 0,2 N/mm^2 y el alargamiento máximo es mayor que el 250%. Preferiblemente la resistencia a tracción máxima es mayor que 0,4 N/mm^2 y el alargamiento mayor que el 350% (determinación conforme a la norma DIN 53504).

Las espumas de poliuretano tienen tras el secado típicamente un espesor de 0,1 mm a 50 mm, preferiblemente de 0,5 a 20 mm, con especial de preferencia de 1 a 10 mm y con muy especial preferencia de 1 a 5 mm.

Las espumas de poliuretano pueden además de esto pegarse, laminarse o recubrirse con otros materiales, por ejemplo basados en hidrogeles, láminas (semi)permeables, recubrimientos u otras espumas.

La composición espumada se aplica entonces con dispositivos de recubrimiento habituales, por ejemplo con una rasqueta, p.ej. una rasqueta de extensión, rodillos u otros aparatos de aplicación de espumas, sobre el soporte. La aplicación puede realizarse en una o las dos caras. La cantidad de aplicación se elige de modo que el aumento de peso tras el 2º paso de secado ascienda a 30% a 100%, preferiblemente a 40% a 80% y con especial preferencia a 45% a 75%, en relación al soporte textil. La cantidad de aplicación por m^2 puede verse afectada por la presión en el sistema de rasqueta cerrado o por el número de medida de la plantilla. El peso de aplicación en húmedo corresponde preferiblemente al peso del soporte textil. La velocidad de descomposición de la espuma sobre el soporte depende del tipo y cantidad del estabilizador de espuma (III), del coagulante (II) y de la ionicidad de la dispersión de poliuretano (I) acuosa.

La fijación de la estructura celular de poro abierta formada se realiza por secado a una temperatura entre 35 y 100ºC, preferiblemente entre 60ºC y 100ºC, con especial preferencia de 70 a 100ºC. El secado puede realizarse en un secador convencional. Igualmente es posible un secado en un secador de microondas (HF).

A continuación, en caso de que sea necesario puede fijarse todavía la matriz de espuma en otro paso de secado. Este paso de fijación opcional se lleva a cabo preferiblemente a de 100ºC a 175ºC, con especial preferencia de 100ºC a 150ºC y con muy especial preferencia de 100ºC a 139ºC, seleccionándose la duración del secado de modo que este asegurado que la matriz de espuma de PUR se reticule de forma suficientemente intensa.

Como alternativa el secado y la fijación puede realizarse en un único paso a continuación de la coagulación mediante calentamiento directo a preferiblemente 100 a 175ºC, con especial preferencia a 100 a 150ºC y con muy especial preferencia a 100ºC a 139ºC, seleccionándose el tiempo de contacto de modo que se asegure un secado suficiente y una fijación suficiente de la matriz de espuma de PUR.

Los soportes textiles secos antes, durante o después de la condensación pueden tratarse superficialmente, p.ej. por frotado, aterciopelado, cardado y/o abatanado.

Los agentes de recubrimiento conforme a la invención pueden aplicarse también en varias capas sobre un material de soporte, por ejemplo para la producción de revestimientos de espuma especialmente altos.

Además de esto, los recubrimientos microporosos conforme a la invención pueden utilizarse también en construcciones de varias capas.

Son también objeto de la presente invención substratos recubiertos con los recubrimientos microporosos conforme a la invención. Debido a las sobresalientes propiedades técnicas de aplicación las composiciones conforme a la invención o las capas producidas a partir de las mismas son adecuadas en especial para el recubrimiento o producción de prendas exteriores, artículos de cuero sintético, calzado, telas para tapizar muebles, artículos para el equipamiento de habitáculos de automóvil y aparatos deportivos, debiéndose entender esta enumeración solamente a modo de ejemplo y no algo limitante.

Ejemplos:

En tanto no se indique nada distinto todos los datos de porcentajes están referidos en peso.

La determinación de los contenidos de materia sólida se realizó conforme a la norma DIN-EN ISO 3251,

Los contenidos de NCO se determinaron, si no se dice expresamente otra cosa, volumétricamente conforme a la norma DIN-EN ISO 11909.

Substancias y abreviaturas utilizadas

Diaminosulfonato : NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-SO_3Na (al 45% en agua)

Desmophen® C2200: Poliolcarbonato, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular numérico medio de 2000 g/mol (BayerMaterialScience AG, Leverkusen, DE)

PolyTHF® 2000: Politetrametilenglicolpoliol, índice de OH 56 mg de KOH/g, peso molecular numérico medio de 2000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)

PolyTHF® 1000: Politetrametilenglicolpoliol, índice de OH 112 mg de KOH/g, peso molecular numérico medio de 1000 g/mol (BASF AG, Ludwigshafen, DE)

Poliéter LB 25 Poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno, peso molecular numérico medio de 2250 g/mol, índice de OH 25 mg de KOH/g (BayerMaterialScience AG, Leverkusen, DE)

Stokal® STA: Espumante basado en estearato amónico, contenido de principio activo: 30% (Bozzeto GmbH , Krefeld, DE)

Stokal® SR: Espumante basado en succinamato, contenido de principio activo: aprox. 34% (Bozzeto GmbH , Krefeld, DE)

Praestol® 185 K: Floculante catiónico que contiene la estructura A, contenido de materia sólida 25% (Degussa AG, DE)

Rojo Euderm Preparación de pigmento azoico, contiene C.I. Pigment red (Lanxess AG, Leverkusen DE)

La determinación del tamaño de partícula medio (se indica la media numérica) de las dispersiones de poliuretano (I) se realizó mediante espectroscopia de correlación láser (aparato: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited).

Ejemplo 1: Dispersión de PUR (Componente I)

Se calentaron a 70ºC 144,5 g de Desmophen® C2200, 188,3 g de PolyTHF® 2000, 71,3 g de PolyTHF® 1000 y 13,5 de Poliéter LB 25. A continuación se añadió a 70ºC en el transcurso de 5 min una mezcla de 45,2 g de hexametilendiisocianato y 59,8 g de isoforondiisocianato y se agitó a reflujo hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió con 1040 g de acetona a 50ºC y a continuación se dosificó una disolución de 1,8 g de hidrato de hidrazina, 9,18 g de diaminosulfonato y 41,9 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendió a 10 min. Tras añadir una disolución de 21,3 g de isoforondiamina y 106,8 g de agua se dispersó en el transcurso de 10 min mediante adición de 254 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente por destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	60%
Tamaño de partícula (LCS):	285 nm

Ejemplo 2: Dispersión de PUR (Componente I)

Se calentaron a 65ºC 2159,6 g de un polioléster basado en ácido adípico, neopentilglicol y hexanodiol (peso molecular medio 1.700 g/mol, IOH = 66), 72,9 g de un poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno (70/30) (peso molecular medio 2.250 g/mol, índice de OH = 25 mg de KOH/g). A continuación se añadió a 65ºC en el transcurso de 5 min una mezcla de 241,8 g de hexametilendiisocianato y 320,1 g de isoforondiisocianato y se agitó a 100ºC hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico de 4,79%. El prepolímero acabado se disolvió con 4990 g de acetona a 50ºC y a continuación se dosificó una disolución de 187,1 g de de isoforondiamina y 322,7 g de acetona en el transcurso de 2 min. El tiempo de agitación posterior ascendió a 5 min. A continuación se dosificó en el transcurso de 5 min una disolución de 63,6 g de diaminosulfonato, 6,5 g de hidrato de hidrazina y 331,7 g de agua. La dispersión se realizó por adición de 1640,4 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente por destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	58,9%
Tamaño de partícula (LCS):	248 nm

Ejemplo 3: Dispersión de PUR (Componente I)

Se calentaron a 65ºC 2210,0 g de un polioléster basado en ácido adípico, neopentilglicol y hexanodiol (peso molecular medio 1.700 g/mol, IOH = 66). A continuación se añadió a 65ºC en el transcurso de 5 min una mezcla de 195,5 g de hexametilendiisocianato y 258,3 g de isoforondiisocianato y se agitó a 100ºC hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico de 3,24%. El prepolímero acabado se disolvió con 4800 g de acetona a 50ºC y a continuación se dosificó una disolución de 29,7 g de etilendiamina, 95,7 g de diaminosulfonato y 602 g de agua en el transcurso de 5 min. El tiempo de agitación posterior ascendió a 15 min. A continuación se dispersó en el transcurso de 20 min mediante adición de 1169 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente por destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	60%
Tamaño de partícula (LCS):	278 nm

Ejemplo 4: Dispersión de PUR (Componente I)

Se calentaron a 70ºC en un aparato agitador convencional 987,0 g de PolyTHF® 2000, 375,4 g de PolyTHF® 1000, 761,3 g de Desmophen® C2200 y 44,3 g de Poliéter LB 25. A continuación se añadió a 70ºC en el transcurso de 5 min una mezcla de 237,0 g de hexametilendiisocianato y 313,2 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120ºC hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero acabado se disolvió con 4830 g de acetona y aquí se enfrió a 50ºC y a continuación se dosificó una disolución de 25,1 g de etilendiamina, 116,5 g de isoforondiamina, 61,7 g de diaminosulfonato y 1030 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendió a 10 min. Entonces se dispersó mediante adición de 1250 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente por destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	61%
Tamaño de partícula (LCS):	312 nm

Ejemplo 5: Dispersión de PUR (Componente I)

Se calentaron a 70ºC en un aparato agitador convencional 34,18 g de PolyTHF® 2000, 85,1 g de PolyTHF® 1000, 172,6 g de Desmophen® C2200 y 10,0 g de Poliéter LB 25. A continuación se añadió a 70ºC en el transcurso de 5 min una mezcla de 53,7 g de hexametilendiisocianato y 71,0 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120ºC hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero acabado se disolvió con 1005 g de acetona y aquí se enfrió a 50ºC y a continuación se dosificó una disolución de 5,70 g de etilendiamina, 26,4 g de isoforondiamina, 9,18 g de diaminosulfonato y 249,2 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendió a 10 min. Entonces se dispersó mediante adición de 216 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente por destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	63%
Tamaño de partícula (LCS):	495 nm

Ejemplo 6: Dispersión de PUR (Componente I)

Se calentaron a 70ºC en un aparato agitador convencional 987,0 g de PolyTHF® 2000, 375,4 g de PolyTHF® 1000, 761,3 g de Desmophen® C2200 y 44,3 g de Poliéter LB 25. A continuación se añadió a 70ºC en el transcurso de 5 min una mezcla de 237,0 g de hexametilendiisocianato y 313,2 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120ºC hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero acabado se disolvió con 4830 g de acetona y aquí se enfrió a 50ºC y a continuación se dosificó una disolución de 36,9 g de 1,4-diaminobutano, 116,5 g de isoforondiamina, 61,7 g de diaminosulfonato y 1076 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendió a 10 min. Entonces se dispersó mediante adición de 1210 g de agua.

Siguió la eliminación del disolvente por destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida: 59%

Tamaño de partícula (LCS): 350 nm

Ejemplo 7: Dispersión de PUR (Componente I)

Se calentaron a 70ºC en un aparato agitador convencional 201,3 g de PolyTHF® 2000, 76,6 g de PolyTHF® 1000, 155,3 g de Desmophen® C2200, 2,50 g de 1,4-butanodiol y 10,0 g de Poliéter LB 25. A continuación se añadió a 70ºC en el transcurso de 5 min una mezcla de 53,7 g de hexametilendiisocianato y 71,0 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120ºC hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero acabado se disolvió con 1010 g de acetona y aquí se enfrió a 50ºC y a continuación se dosificó una disolución de 5,70 g de etilendiamina, 26,4 g de isoforondiamina, 14,0 g de diaminosulfonato y 250 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendió a 10 min. Entonces se dispersó mediante adición de 243 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente por destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida: 62%

Tamaño de partícula (LCS): 566 nm

Ejemplo 8: Dispersión de PUR (Componente I)

Se calentaron a 70ºC en un aparato agitador convencional 201,3 g de PolyTHF® 2000, 76,6 g de PolyTHF® 1000, 155,3 g de Desmophen® C2200, 2,50 g de trimetilolpropano y 10,0 g de Poliéter LB 25. A continuación se añadió a 70ºC en el transcurso de 5 min una mezcla de 53,7 g de hexametilendiisocianato y 71,0 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120ºC hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero acabado se disolvió con 1010 g de acetona y aquí se enfrió a 50ºC y a continuación se dosificó una disolución de 5,70 g de etilendiamina, 26,4 g de isoforondiamina, 14,0 g de diaminosulfonato y 250 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendió a 10 min. Entonces se dispersó mediante adición de 293 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente por destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida: 56%

Tamaño de partícula (LCS): 440 nm

Ejemplo 9: Dispersión de PUR (Componente I)

Se calentaron a 70ºC en un aparato agitador convencional 1072 g de PolyTHF® 2000, 407,6 g de PolyTHF® 1000, 827 g de Desmophen® C2200 y 48,1 g de Poliéter LB 25. A continuación se añadió a 70ºC en el transcurso de 5 min una mezcla de 257,4 g de hexametilendiisocianato y 340 g de isoforondiisocianato y se agitó a 120ºC hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico o se quedó ligeramente por debajo. El prepolímero acabado se disolvió con 4820 g de acetona y aquí se enfrió a 50ºC y a continuación se dosificó una disolución de 27,3 g de etilendiamina, 126,5 g de isoforondiamina, 67,0 g de diaminosulfonato y 1090 g de agua en el transcurso de 10 min. El tiempo de agitación posterior ascendió a 10 min. Entonces se dispersó mediante adición de 1180 g de agua. Siguió la eliminación del disolvente por destilación a vacío.

La dispersión blanca obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida: 60%

Tamaño de partícula (LCS): 312 nm

Producción de pastas de espuma y recubrimientos microporosos a partir de las dispersiones de PUR de los Ejemplos 1-9.

Las pastas de espuma producidas se aplicaron normalmente como capa adhesiva o como capa intermedia sobre capas de cubierta de las marcas de un solo componente Impraperm e Impranil por el procedimiento de transferencia.

Para la producción de las pastas de espuma a partir de las dispersiones de PUR de los Ejemplos 1-9 se consideran p.ej. los siguientes aparatos:

p.ej. Mezclador Hansa

Mezclador Mondo

Mezclador Oakes

Generador de espuma Stork

La aplicación de la espuma se realizó mediante rasqueta con cilindros. En la aplicación de la espuma húmeda la ranura de la rasqueta debería encontrarse entre 0,3 mm y 0,5 mm. La densidad de la espuma debería ascender a 300-600 g/l.

En el ajuste de la herramienta de laminado la distancia entre los dos cilindros correspondió en general al espesor total de substrato, aplicación de espuma y al grosor del papel.

Como substratos para el recubrimiento con espuma son adecuados tejidos y géneros de punto de algodón así como napas de fibras de celulosa y sus mezclas. Los substratos pueden utilizarse tanto hechos rugosos como no rugosos. El recubrimiento se efectuó preferiblemente sobre la cara no rugosa. Para la fabricación de prendas de vestir son adecuados substratos de 140-200 g/m^2, para el material superior de calzado de hasta 240 g/m^2.

Para la coloración de las pastas extensibles pueden utilizarse las siguientes pastas colorantes a partir de las dispersiones colorantes de los Ejemplos 1-9.

p.ej.	Marcas Lévanox	aprox. 10%
	Marcas Levanyl	aprox. 6%
	Isoversal WL	aprox. 10%
	Marcas Euderm	aprox. 12-15%
	Marcas Eukanol	aprox. 10%

En la producción de las pastas se dispusieron las dispersiones de PUR de los Ejemplos 1-9 con aprox. 1% de una solución de amoniaco al 25% en un envase suficientemente grande.

El valor del pH alcanzó a este respecto 7,5-8,5 para efectuar un espesamiento final estabilizador de la espuma.

A continuación se añadieron entonces 2,0-2,5% del estabilizador de espuma Stokal SR y hasta 1,0-1,5% del estearato amónico Stokal STA con agitación con uno de los aparatos anteriormente indicados.

Después de una primera homogeneización pudo efectuarse a continuación dado el caso una pigmentación deseada.

Una vez realizada la distribución de los pigmentos se añadió aprox. 1,0-1,5% del reticulante de resina de melamina Acrafix ML.

A continuación pudo ajustarse a un número de revoluciones de aprox. 1500-2000 rpm el peso por litro deseado.

Finalmente con agitación adicional se coagularon las espumas obtenidas mediante adición de Praestol® 185 K; mediante la coagulación el volumen de la espuma permaneció invariable (ligero aumento de la viscosidad). Como alternativa podía realizarse también la adición de Praestol® 185 K antes del paso de espumación.

Dado el caso para finalizar se ajustó un ligero espesamiento con aprox. 2,5% del ácido poliacrílico Mirox AM que aseguró la estabilidad de la espuma producida.

El secado o reticulación de la espuma se realizó en un canal de secado de tres zonas (zona 1: 80ºC, zona 2: 100ºC, zona 3: 160ºC).

Se obtuvieron sin excepción espumas de un blanco puro con buenas propiedades mecánicas y una estructura de poros microporosa fina (espuma nº 1-10).

Tabla 1

	Cantidad [g]					
Espuma nº	Dispersión de poliuretano (ejemplo)	Stokal® STA	Stokal® SR	Acrafix ML	Praestol® 185k	Rojo Euderm
1	1000,0 (1)	15	20	20	30	
2	1000,0 (1)	15	20	20	30	50
3	1000,0 (2)	15	20	20	10	
4	1000,0 (3)	15	20	20	10	
5	235,0 (4)	4,2	5,6	5,6	5,0	
6	235,0 (5)	4,2	5,6	5,6	5,0	
7	235,0 (6)	4,2	5,6	5,6	5,0	
8	235,0 (7)	4,2	5,6	5,6	5,0	
9	235,0 (8)	4,2	5,6	5,6	5,0	
10	235,0 (9)	4,2	5,6	5,6	5,0	
11 (comp.)	1000,0 (1)	15	20	20	0,0	50

Las espumas 1-10 presentan todas una estructura microporosa. Si se renuncia al coagulante (formulación de la espuma 11) se obtiene una espuma de células cerradas no microporosa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de recubrimientos microporosos en el que una composición que contiene una dispersión de poliuretano (I) acuosa hidrofilizada aniónicamente y un coagulante catiónico (II) se espuma y se seca, en el que el coagulante (II) es un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos catiónicos.

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque las dispersiones de poliuretano (I) acuosas hidrofilizadas aniónicamente pueden obtenerse

A) preparando prepolímeros isocianatofuncionales a partir de

A1) poliisocianatos orgánicos

A2) polioles polímeros con pesos moleculares numéricos medios de 400 a 8000 g/mol y funcionalidades OH de 1,5 a 6 y

A3) dado el caso compuestos hidroxifuncionales con pesos moleculares de 62 a 400 g/mol y

A4) dado el caso agentes de hidrofilización reactivos frente a isocianatos, aniónicos o potencialmente aniónicos y dado el caso no iónicos,

B) cuyos grupos NCO libres se hacen reaccionar a continuación total o parcialmente con alargamiento de cadena

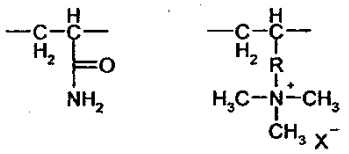
B1) con compuestos aminofuncionales con pesos moleculares de 32 a 400 g/mol y/o

B2) agentes de hidrofilización aminofuncionales, aniónicos o potencialmente aniónicos

y los prepolímeros antes, durante o después del paso B) se dispersan en agua, transformándose dado el caso los grupos potencialmente iónicos contenidos por reacción parcial o total con un agente de neutralización en la forma iónica.

3. Procedimiento conforme a la reivindicación 2, caracterizado porque en la preparación de las dispersiones de poliuretano (I) acuosas aniónicamente hidrofilizadas en A1) se utilizan 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isómeros, así como sus mezclas, y en A2) una mezcla de poliolcarbonatos y polioltetrametilenglicoles, ascendiendo la proporción de la suma de poliolcarbonatos y polioltetrametilenglicoléteres en el componente A2) al menos al 70% en peso.

4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el coagulante catiónico (II) es un polímero con un peso molecular numérico medio de 500.000 a 50.000.000 g/mol que presenta unidades estructurales de las fórmulas generales (1) y (2)



Fórmula (1) Fórmula (2)

en las que

R es C=O, $-COO(CH_2)_2-$ o $-COO(CH_2)_3-$ y

X un ion haluro.

5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque además de la dispersión de poliuretano (I) y el coagulante iónico (II) están contenidos también coadyuvantes y aditivos (III).

6. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, caracterizado porque como coadyuvantes y aditivos (III) están contenidos amidas de ácidos grasos solubles en agua, sulfosuccinamidas, hidrocarburosulfonatos, sulfatos de hidrocarburos o sales de ácidos grasos como espumantes y estabilizadores de espuma.

7. Procedimiento conforme a la reivindicación 6, caracterizado porque como espumantes y estabilizadores de espuma se utilizan mezclas de sulfosuccinamidas y estearatos de amonio, conteniendo estas de 70 a 50% en peso

de sulfosuccinamidas.

8. Recubrimientos microporosos que puedan obtenerse conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Recubrimientos microporosos conforme a la reivindicación 8, caracterizado porque estos presentan una estructura microporosa de poro abierto y presentan una densidad en estado seco de 0,3-0,7 g/cm^3.

10. Composiciones que contienen una dispersión de poliuretano (I) acuosa aniónicamente hidrofilizada y un coagulante catiónico (II), siendo el coagulante (II) un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos catiónicos.

11. Substratos recubiertos con recubrimentos microporosos conforme a las reivindicaciones 8 y 9.

12. Substratos conforme a la reivindicación 11 seleccionados del grupo compuesto por prendas exteriores, artículos de cuero sintético, calzado, telas para tapizar muebles, artículos para el equipamiento de habitáculos de automóvil y aparatos deportivos.