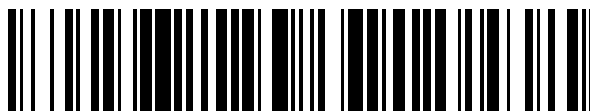


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 651**

51 Int. Cl.:
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02781341 .9**
96 Fecha de presentación: **06.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1456267**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano, obtenibles con ayuda de sales de cesio**

30 Prioridad:
12.12.2001 DE 10161156

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.04.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
BRUCHMANN, Bernd;
HÄBERLE, Karl;
HÖRNER, Klaus Dieter;
TREIBER, Reinhard;
RENZ, Thomas;
SEYFFER, Hermann;
MEYER, Bärbel;
WOLF, Lothar y
KNOCHEL, Paul

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 379 651 T3

DESCRIPCIÓN

Dispersiones acuosas de poliuretano, obtenibles con ayuda de sales de cesio

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas, que contienen un poliuretano, construido de

a) Diisocianatos,

5 b) Dioles, de los cuales

b₁) 10 a 100 % molar, referido a la cantidad total de los dioles (b), exhibe un peso molecular de 500 a 5000, y

b₂) 0 a 90 % molar, referido a la cantidad total de los dioles (b), exhibe un peso molecular de 60 a 500 g/mol,

10 c) monómeros diferentes de los monómeros (a) y (b) con por lo menos un grupo isocianato o por lo menos un grupo reactivo hacia los isocianatos, el cual porta además por lo menos un grupo hidrófilo o grupo potencialmente hidrófilo, mediante la cual se genera la capacidad para dispersarse en agua de los poliuretanos,

d) dado el caso otro compuesto polivalente diferente de los monómeros (a) a (c) con grupos reactivos, los cuales son grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato

e) dado el caso, compuestos monovalentes diferentes de los monómeros (a) a (d) con un grupo reactivo, el cual es un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato,

15 obtenible mediante reacción de los monómeros a), b), c) así como dado el caso d), y e) en presencia de una sal de cesio.

20 Además, la invención se refiere al método para revestimiento, adherencia e impregnado de objetos de diferentes materiales con estas dispersiones, los objetos revestidos, adheridos e impregnados con estas dispersiones, así como el empleo de las dispersiones acordes con la invención, como materiales de revestimiento estables a la hidrólisis.

Desde hace tiempo se conoce el empleo de dispersiones acuosas que contienen poliuretanos (abreviado: dispersiones PUR) para el revestimiento de sustratos como textiles o cuero (EP-A 595149).

25 En la producción de dispersiones acuosas de poliuretano (en lo que sigue mencionadas también como dispersiones PUR) se ejecuta la reacción de adición, es decir la transformación mutua de los monómeros individuales, frecuentemente mediante el uso de catalizadores. Para esto se han probado bien, en particular compuestos orgánicos de estaño como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño (DE-A 19959653). Sin embargo, se sabe que tales compuestos orgánicos de estaño exhiben entre otros una elevada toxicidad y que, debido a su baja capacidad para degradarse, se acumulan de manera indeseada en el medioambiente. Concretamente, los diorganilcompuestos de estaño son menos peligrosos en los denominados triorganilcompuestos de estaño, aunque los preparados de
30 diorganilcompuestos de estaño que se pueden comprar contienen, debido a la producción especial, siempre cierta fracción de triorganilcompuestos de estaño.

35 La DE-A 19917897 describe un método para la producción de espumas de poliuretano a partir de polieteroles especiales empleando catalizadores de sales metálicas. Ella nombra sales que consisten en metales de los grupos principales primero y segundo así como una multiplicidad de aniones. De modo particularmente preferido, se emplean las sales de potasio. A partir de este escrito de divulgación, no se sabe emplear tales catalizadores para la producción de dispersiones de poliuretano.

Además, a partir de la antigua inscripción DE-A 10133789 se sabe producir dispersiones de modo que se lleva a cabo la reacción de adición también sin empleo de un catalizador. Sin embargo, para esto tienen que aceptarse, entre otros, largos tiempos así como, dado el caso, elevadas temperaturas de reacción.

40 De allí que la presente invención basó su objetivo en solucionar las desventajas ilustradas y desarrollar dispersiones PUR mejoradas, que sean obtenidas empleando catalizadores no tóxicos, donde los catalizadores empleados deberían catalizar ampliamente sólo la formación del uretano. Además, en la producción de las dispersiones de poliuretano, los catalizadores empleados no deberían catalizar ninguna de las muchas otras reacciones de las cuales son capaces los grupos isocianato, como por ejemplo la formación de alofanatos, isocianuratos o
45 carbodiimidias, puesto que esto conduciría sólo a indeseadas ramificaciones de la cadena de poliuretano.

En consecuencia, deberían encontrarse las dispersiones acuosas definidas al principio, así como un método para su producción. Además debería desarrollarse un método para la producción de revestimientos, adhesivos e impregnados. Además, la presente invención se extiende también a los objetos así revestidos, adheridos y revestidos y su empleo como revestimiento estable frente a la hidrólisis.

- 5 Las dispersiones acuosas acordes con la invención contienen poliuretanos, los cuales aparte de otros monómeros se derivan de diisocianatos a), donde se emplean preferiblemente aquellos diisocianatos a) que son empleados comúnmente en la química de poliuretanos.

- 10 En particular, son de mencionar como monómeros (a) los diisocianatos $X(NCO)_2$, donde X representa un radical hidrocarburo alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de tales diisocianatos tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isociano-3,5,5-trimetil-5-isocianometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianociclohexil)-propano, trimetilhexandiisocianato, 1,4-diisocianobenceno, 2,4-diisocianotolueno, 2,6-diisocianotolueno, 4,4'-diisociano-difenilmetano, 2,4'-diisociano-difenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros de bis-(4-isocianociclohexil)metano (HMDI) como el isómero trans/trans, el cis/ cis y el cis/trans así como mezclas que consisten en estos compuestos.

Tales diisocianatos son obtenibles en el comercio.

- 20 Como mezclas de estos isocianatos son de particular importancia las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianotolueno y diisociano-difenilmetano, en particular es adecuada la mezcla de 80 % molar de 2,4-diisocianotolueno y 20 % molar de 2,6-diisocianotolueno. Además son particularmente ventajosas las mezclas de isocianatos como 2,4 diisocianotolueno y/o 2,6-diisocianotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos como hexametilendiisocianato o IPDI, donde la relación preferida de mezcla del isocianato alifático a aromático es de 4 : 1 a 1 : 4.

- 25 Para la construcción de los poliuretanos pueden emplearse como compuestos, además de los isocianatos antes mencionados, los que aparte de grupos isocianato libres portan otros grupos isocianato enmascarados, por ejemplo grupos uretdiona.

Respecto a la buena formación de película y elasticidad, como dioles (b) entran en consideración especialmente dioles de alto peso molecular (b_1), que tienen un peso molecular de aproximadamente 500 a 5000, preferiblemente de aproximadamente 1000 a 3000 g/mol.

- 30 Los dioles (b_1) son en particular poliesterpolioles, que son conocidos por ejemplo que Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, p. 62 a 65. Se emplean preferiblemente poliesterpolioles, que son obtenidos mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, para la producción de los poliesterpolioles pueden emplearse también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos con alcoholes pequeños o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y dado el caso pueden estar sustituidos por átomos de halógeno y/o ser insaturados. Para ello, se mencionan como ejemplo: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $HOOC-(CH_2)_y-COOH$, donde y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

- 40 Como alcoholes polivalentes entran en consideración por ejemplo etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, buten-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentan-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propan-1,3-diol, metilpentanodioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de la fórmula general $HO-(CH_2)_x-OH$, donde x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Para ello son ejemplos etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Además, se prefiere neopentilglicol.

- 50 Además, entran en consideración también dioles de policarbonato, como pueden ser obtenidos mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular, mencionados como componentes estructurales para los poliésteres de polioli,

Son también adecuados los poliesterdioles a base de lactona, donde son homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactona, preferiblemente productos de adición que exhiben grupos hidroxilo terminales, de lactonas sobre moléculas iniciadoras con dos grupos funcionales adecuados. Como lactonas entran en consideración

- preferiblemente las que se derivan de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, donde z es un número de 1 a 20, y un átomo de H de una unidad metileno también puede estar sustituido por un radical alquilo C_1 - a C_4 . Son ejemplos la ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- ϵ -caprolactona así como sus mezclas. Son componentes iniciadores adecuados por ejemplo los alcoholes divalentes de bajo peso molecular mencionados
- 5 previamente como componentes estructurales para los poliesterpolioles. Se prefieren en particular los correspondientes polimerizados de la ϵ -caprolactona. También pueden emplearse poliesterdioles o polieterdioles como iniciadores para la producción de los polimerizados de lactona. En lugar de los polimerizados de lactonas pueden emplearse también los correspondientes, químicamente equivalentes, policondensados de las lactonas de los correspondientes ácidos hidroxicarboxílicos.
- 10 Aparte de ello, entran en consideración como monómeros (b_1), polieterdioles. Ellos son obtenibles en particular mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos dado el caso en mezcla o uno después de otro, sobre componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, 1,2-bis(4-hidroxidifenil)-
- 15 propano o anilina. Se prefiere de modo particular el politetrahidrofurano con un peso molecular de 240 a 5000, y sobre todo 500 a 4500. Aparte de ello, como monómeros (b_1) pueden emplearse también mezclas de poliesterdioles y polieterdioles.
- Así mismo son adecuadas como monómeros (c_1) las polihidroxiolofinas, preferiblemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo α,ω -dihidroxipolibutadieno, α,ω -dihidroxipolimetacriléster o α,ω -dihidroxipoliacriléster. Tales compuestos son por ejemplo conocidos a partir de la EP-A 0622378. Otros polioles adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.
- 20 Los polioles pueden ser empleados también mezclas en la relación 0,1 : 1 a 1 : 9.
- Se elevan la dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos, cuando como dioles (b) aparte de los dioles (b_1) se emplean dioles (b_2) de bajo peso molecular con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, preferiblemente de 62 a 200 g/mol.
- 25 Como monómeros (b_2) se emplean sobre todo los componentes estructurales de los alcanodioles de cadena corta mencionados para la producción de los poliesterpolioles, donde se prefieren dioles con 2 a 12 átomos de C, dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C así como pentan-1,5-diol y neopentilglicol.
- Preferiblemente, la proporción de los dioles (b_1), referida a la cantidad total de los dioles (b) es de 10 a 100 % molar y la proporción de los monómeros (b_2), referida a la cantidad total de los dioles (b) es de 0 a 90 % molar. De modo particular, preferiblemente la relación de los dioles (b_1) a los monómeros (b_2) es de 0,1 : 1 a 5:1, particularmente preferido es de 0,2 : 1 a 2 : 1.
- 30 Para alcanzar la capacidad de dispersarse en agua de los poliuretanos, los poliuretanos están contruidos, aparte de los componentes (a), (b) y dado el caso (d), de monómeros (c) diferentes de los componentes (a), (b) y (d), los cuales portan por lo menos un grupo isocianato o por lo menos un grupo reactivo hacia los grupos isocianato y además por lo menos un grupo hidrófilo o un grupo que se transforma en un grupo hidrófilo. En el texto siguiente se abrevia el concepto "grupos hidrófilos o grupos potencialmente hidrófilos" con "grupos (potencialmente) hidrófilos". Los grupos (potencialmente) hidrófilos reaccionan con isocianatos de modo esencialmente más lento que los grupos funcionales de los monómeros, que sirven para la construcción de la cadena principal de polímero.
- 35 La fracción de los componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos en la cantidad total de los componentes (a), (b), (c), (d) y (e) es dimensionada en general de modo que la cantidad molar de los grupos (potencialmente) hidrófilos, referido a la cantidad en peso de todos monómero (a) a (e), es de 30 a 1000, preferiblemente de 50 a 500 y de modo particularmente preferido de 80 a 300 mmol/kg.
- Los grupos (potencialmente) hidrófilos pueden ser no iónicos o preferiblemente grupos iónicos (potencialmente) hidrófilos.
- 45 Como grupos hidrófilos no iónicos entran en consideración en particular polietilenglicoléteres de preferiblemente 5 a 100, preferiblemente 10 a 80 unidades repetidas de óxido de etileno. El contenido de unidades de óxido de polietileno está en general en 0 a 10, preferiblemente 0 a 6 % en peso, referido a la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (e).
- 50 Los monómeros preferidos con grupos hidrófilos no iónicos son dioles de óxido de polietileno, monooles de óxido de polietileno así como los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato, que portan un radical polietilenglicol eterificado terminal. En los escritos de patente US-A 3 905 929 y US-A 3 920 598 se indican tales diisocianatos así como métodos para su producción.

Los grupos hidrófilos iónicos son sobre todo grupos aniónicos como los grupos sulfonato, los carboxilatos y los fosfatos en forma de su sal de metal alcalino o de amonio así como grupos catiónicos como grupos amonio, en particular grupos amino terciarios o grupos amonio cuaternarios con un protón.

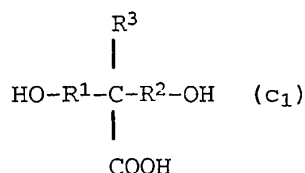
- 5 Los grupos hidrófilos potencialmente iónicos son sobre todo aquellos que pueden ser transformados, mediante reacciones sencillas de neutralización, hidrólisis o cuaternización, en los grupos hidrófilos iónicos arriba mencionados, por consiguiente por ejemplo grupos ácido carboxílico o grupos amino terciario.

Los monómeros (c) (potencialmente) iónicos son descritos detalladamente por ejemplo en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, p. 311-313 y por ejemplo en la DE-A 1 495 745.

- 10 Como monómeros (c) (potencialmente) catiónicos son de particular importancia práctica sobre todo monómeros con grupos amino terciarios, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alquilaminas, N-hidroxialquildialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquildialquilaminas, donde los radicales alquilo y unidades alcanodiilo de estas aminas terciarias consisten independientemente unos de otros en 1 a 6 átomos de carbono. Además, entran en consideración poliéteres que exhiben átomos terciarios de nitrógeno con preferiblemente dos grupos hidroxilo terminales, como son accesibles del modo de por sí común, por ejemplo mediante alcoxilación de aminas que exhiben dos átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno amino, por ejemplo metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidracina. Tales poliéteres exhiben en general un peso molecular que está entre 500 y 6000 g/mol.
- 15

- 20 Estas aminas terciarias son convertidas en las sales de amonio bien sea con ácidos, preferiblemente ácidos minerales fuertes como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, halogenuros de hidrógeno o ácidos orgánicos fuertes o mediante reacción con agentes adecuados de cuaternización como halogenuros de alquilo C₁ a C₆ o halogenuros de bencilo, por ejemplo bromuros o cloruros.

- 25 Como monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos entran en consideración comúnmente ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos y ácidos sulfónicos, que portan por lo menos un grupo hidroxilo alcohólico o por lo menos un grupo amino primario o secundario. Preferiblemente son ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 a 10 átomos de carbono, como se describe también en las US-A 3 412 054. En particular, se prefieren compuestos de fórmula general (c₁)



en la cual R¹ y R² representan una unidad alcanodiil C₁ a C₄ y R³ representa una unidad alquilo C₁ a C₄ y sobre todo ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

- 30 Además son adecuados los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y dihidroxifosfónicos como ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico.

- 35 Aparte de ello, son adecuados los compuestos de dihidroxilo con un peso molecular de 500 a 10000 g/mol con por lo menos 2 grupos carboxilato, que son conocidos a partir de la DE-A 3 911 827. Ellos son obtenibles en una reacción de poliadición mediante transformación de compuestos de dihidroxilo con anhídridos de ácido tetracarboxílico como dianhídrido de ácido piromelítico o dianhídrido de ácido ciclopentanotetracarboxílico en la relación molar de 2 : 1 a 1,05 : 1. Como compuestos de dihidroxilo son adecuados en particular los monómeros (b₂) así como los dioles (b₁) mencionados como prolongadores de cadena.

- 40 Como monómeros (c) con grupos amino reactivos hacia los isocianatos, entran en consideración los ácidos aminocarboxílicos como lisina, β-alanina o los productos de adición mencionados en la die DE-A 2034479 de diaminas diprimarias alifáticas sobre ácidos carboxílicos o sulfónicos α,β-insaturados.

Tales compuestos obedecen por ejemplo la fórmula (c₂)



en la cual

- R⁴ y R⁵ representan independientemente uno de otro una unidad alcanodil C₁ a C₆, preferiblemente etileno y X representa COOH o SO₃H.

5 Son compuestos particularmente preferidos de la fórmula (c₂) los ácidos N-(2-aminoetil)-2-aminoetancarboxílicos así como los ácidos N-(2-aminoetil)-2-aminoetansulfónicos o bien las correspondientes sales alcalinas, donde se prefiere particularmente como ión contrario el Na.

Además, son preferidos los productos de adición de las diaminas diprimarias alifáticas arriba mencionadas sobre ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, como se describen por ejemplo en el escrito de patente DE 1 954 090.

10 En tanto se empleen monómeros con grupos potencialmente iónicos, puede ocurrir su transformación en la forma iónica antes, durante, sin embargo preferiblemente después de la poliadición del isocianato, puesto que los monómeros iónicos frecuentemente sólo se disuelven difícilmente en la mezcla de reacción. De modo particularmente preferido, los grupos sulfonato o carboxilato están presentes en forma de sus sales con un ión alcalino o un ión amonio, como ión contrario.

15 Los monómeros (d), que son diferentes de los monómeros (a) a (c) y los cuales dado el caso también son componentes del poliuretano, sirven en general para el entrelazamiento o el alargamiento de la cadena. Son en general alcoholes no fenólicos más que divalentes, aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios así como compuestos, que aparte de uno o más grupos hidroxilo alcohólico portan uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios.

Los alcoholes con una valencia mayor de 2, que puede servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o entrelazamiento, son por ejemplo trimetilolpropano, glicerina o azúcares.

20 Además, entran en consideración los monoalcoholes, que aparte del grupo hidroxilo portan otro grupo reactivo hacia isocianatos, como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo monoetanolamina.

25 Cuando debiera ocurrir el alargamiento de la cadena o bien entrelazamiento en presencia de agua, se emplean entonces sobre todo poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios, puesto que por regla general las aminas, reaccionan más rápido que los alcoholes o el agua con los isocianatos. Esto es entonces frecuentemente necesario, cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos entrelazados o poliuretanos con alto peso molecular. En tales casos, se procede de modo que se producen prepolímeros con grupos isocianato, se dispersan estos rápidamente en agua y a continuación se alarga la cadena o se entrelaza mediante adición de compuestos con varios grupos amino reactivos hacia los isocianatos.

30 Para esto, son aminas adecuadas en general las aminas polifuncionales del rango del peso molecular de 32 a 500 g/mol, preferiblemente de 60 a 300 g/mol, las cuales contienen por lo menos dos grupos amino, elegidos de entre grupos amino primarios y secundarios. Para esto son ejemplo las diaminas como diaminoetano, diaminopropanos, diaminobutanos, diaminohexanos, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, hidracina, 35 hidrato de hidracina o triaminas como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano.

40 Las aminas pueden ser empleadas también de forma bloqueada, por ejemplo en forma de las correspondientes cetaminas (ver por ejemplo CA-A 1 129 128), cetacinas (por ejemplo ver las US-A 4 269 748) o sales de amina (ver US-A 4 292 226). También las oxazolidinas, como se emplean por ejemplo en la US-A 4 192 937, representan poliaminas enmascaradas, las cuales pueden ser empleadas para la producción de poliuretanos acordes con la invención, para el alargamiento de la cadena de los prepolímeros. En el empleo de tales poliaminas enmascaradas, éstas en general son mezcladas con los prepolímeros en ausencia de agua y se combina a continuación esta mezcla con la dispersión en agua o una parte de la dispersión en agua, de modo que se libera mediante hidrólisis la correspondiente poliamina.

45 Se emplean preferiblemente mezclas de di- y triaminas, de modo particularmente preferido mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA).

Los poliuretanos contienen como monómero (d) preferiblemente 1 a 30, de modo particular preferiblemente 4 a 25 % molar, referido a la cantidad total de los componentes (b) y (d), de una poliamina con por lo menos 2 grupos amino reactivos hacia los isocianatos.

50 Alcoholes con una valencia superior a 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o entrelazamiento son por ejemplo trimetilolpropano, glicerina o azúcar.

Para el mismo propósito pueden emplearse también como monómeros (d) isocianatos con una valencia mayor a dos. Son por ejemplo compuestos comunes en el mercado, el isocianurato o el biuret del hexametildiisocianato.

5 Los monómeros (e), que se emplean dado el caso, son monoisocianatos, monoalcoholes y aminas monoprimeras y monosecundarias. En general, su proporción es de máximo 10 % molar, referido a la cantidad molar total de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales portan comúnmente otros grupos funcionales como grupos olefínicos o grupos carbonilo y sirven para la introducción de grupos funcionales en el poliuretano, lo cual hace posible la dispersión o bien el entrelazamiento u otra reacción análoga de polimerización del poliuretano. Para ello entran en consideración monómeros como isopropenil- α,α -dimetilbencilisocianato (TMI) y ésteres de ácido acrílico o metacrílico como hidroxietilacrilato o hidroxietilmetacrilato.

10 Se obtienen coberturas con un perfil de propiedades particularmente bueno sobre todo cuando como monómeros (a) se emplean esencialmente sólo diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos o TMXD1 y como monómeros (b₁) esencialmente sólo poliesterdioles, contruidos con los mencionados dioles y diácidos alifáticos.

15 Esta combinación de monómeros es complementada de modo sobresaliente como componente (c) mediante sales de diaminoácidos; de modo muy particular mediante el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico o bien sus correspondientes sales alcalinas, donde las sales más adecuadas son las de Na, y una mezcla de DETA/IPDA como componente (d).

En el campo de la química de los poliuretanos se sabe en general cómo puede ajustarse el peso molecular de los poliuretanos mediante la elección de la proporción de los monómeros mutuamente reactivos, así como del promedio aritmético del número de grupos funcionales reactivos por molécula.

20 Normalmente se eligen los componentes (a) a (e) así como sus respectivas cantidades molares, de modo que la relación A : B con

A) la cantidad molar de grupos isocianato y

B) la suma de la cantidad molar de grupos hidroxilo y de la cantidad molar de grupos funcionales, que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición

25 es de 0,5 : 1 a 2:1, preferiblemente 0,8 : 1 a 1,5, de modo particularmente preferido 0,9 : 1 a 1,2 : 1. De modo muy particularmente preferido, la relación A : B es tan cercana como sea posible a 1 : 1.

Los monómeros (a) a (e) empleados portan en promedio comúnmente 1,5 a 2,5, preferiblemente 1,9 a 2,1, de modo particularmente preferido 2,0 grupos isocianato o bien grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

30 La poliadición de los componentes (a) a (e) para la producción del poliuretano presente en las dispersiones acuosas acordes con la invención puede ocurrir a temperaturas de reacción de 20 a 180°C, preferiblemente 70 a 150°C bajo presión normal o bajo presión autógena.

35 Los tiempos requeridos de reacción están comúnmente en el rango de 1 a 20 horas, en particular en el rango de 1,5 a 10 horas. En el campo de la química de los poliuretanos se sabe cómo pueden influenciarse los tiempos de reacción mediante una multiplicidad de parámetros como temperatura, concentración de los monómeros, reactividad de los monómeros.

40 La poliadición de los monómeros a), b), c) así como dado el caso d) y e) para la producción de la dispersión PUR acorde con la invención ocurre en presencia de una sal de cesio. En ello, son sales preferidas de cesio compuestos en los cuales se emplean los siguientes aniones: F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, I⁻, IO₃⁻, CN⁻, OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₂²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₅²⁻, S₂O₆²⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, H₂PO₂⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, (OC_nH_{2n+1})⁻, (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, (C_nH_{2n-3}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻, donde n representa números 1 a 20.

45 En ello, se prefieren particularmente los carboxilatos de cesio, en los cuales el anión obedece las fórmulas (C_nH_{2n-1}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻ con n igual a 1 a 20. De modo muy particularmente preferido las sales de cesio exhiben como aniones, monocarboxilatos de la fórmula general (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, donde n representa los números 1 a 20.

Para ello son de mencionar formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.

Las sales de cesio son empleadas en cantidades de 0,01 a 10 mmol de sal de cesio por kg de carga libre de solvente. Preferiblemente se emplean en cantidades de 0,05 a 2 mmol de sal de cesio por kg de carga libre de solvente.

- Las sales de cesio pueden ser añadidas a la carga en forma sólida, sin embargo preferiblemente son añadidas en forma disuelta. Como solventes son adecuados los solventes polares, apróticos o también solventes próticos. De modo particular son adecuados, aparte del agua, también alcoholes; son muy particularmente adecuados los polioles, como son empleados también además como componentes para poliuretanos, como por ejemplo etano-, propano- y butanodiolos. El empleo de sales de cesio permite conducir la poliadición bajo las condiciones comunes.
- Como equipos de polimerización para la ejecución de la poliadición entran en consideración recipientes con agitación, en particular entonces cuando mediante el empleo de solventes se cuida de tener una baja viscosidad y una buena disipación de calor.
- Los solventes preferidos son miscibles de modo ilimitado con agua, exhiben a presión normal un punto de ebullición de 40 a 100°C y no reaccionan o lo hacen sólo lentamente con los monómeros.
- La mayoría de las veces las dispersiones son producidas según el siguiente método:
- Según el "método de acetona" se produce un poliuretano iónico a partir de los componentes (a) a (c) en un solvente miscible en agua y con un punto de ebullición por debajo de 100 °C a presión normal. Se añade tanta agua hasta que se forma una dispersión, en la cual el agua representa la fase coherente.
- El "método mixto de prepolímero" se diferencia del método de la acetona en que no se produce un poliuretano (potencialmente) iónico completamente curado, sino que se produce primero un prepolímero el cual porta los grupos isocianato. Para ello los componentes son elegidos de modo que la relación A:B acorde con la definición es mayor a 1,0 a 3, preferiblemente 1,05 a 1,5. Primero se dispersa el prepolímero en agua y a continuación dado el caso se hace el entrelazamiento mediante reacción de los grupos isocianato con aminas que portan más de dos grupos amino reactivos hacia el isocianato o se hace el alargamiento de cadena mediante reacción de los grupos isocianato con aminas, que portan 2 dos grupos amino reactivos respecto al isocianato. Cuando no se añade ninguna amina, tiene lugar también un alargamiento de la cadena. En este caso se hidrolizan los grupos isocianato hasta dar grupos amino, los cuales reaccionan con alargamiento de la cadena, con grupos isocianato aún remanentes del prepolímero.
- En caso de que en la producción del poliuretano se haya empleado un solvente, comúnmente se elimina de la dispersión la mayor parte de solvente, por ejemplo mediante destilación a presión reducida. Preferiblemente las dispersiones exhiben un contenido de solvente inferior a 10% en peso y particularmente se prefieren libres de solvente.
- En general, las dispersiones tienen un contenido de materia seca de 10 a 75, preferiblemente de 20 a 65 % en peso y una viscosidad de 10 a 500 mPas (medida a una temperatura de 20°C y una velocidad de corte de 250 s⁻¹).
- Los agentes hidrófobos auxiliares, los cuales tal vez sólo difícilmente se distribuyen de modo homogéneo en la dispersión lista, como por ejemplo resinas de condensación fenólica de aldehídos y fenol, o bien derivados de fenol o resinas de epóxido y otros polímeros mencionados por ejemplo en las DE-A 3903538, 43 09 079 y 40 24 567, los cuales sirven como mejoradores de adherencia por ejemplo en dispersiones de poliuretano, pueden ser añadidos ya antes de la dispersión al poliuretano o al prepolímero, según los métodos descritos en los dos escritos mencionados arriba.
- Las dispersiones de poliuretano pueden contener aditivos y sustancias auxiliares comunes en el mercado como agentes propelentes, antiespumantes, emulsificantes, agentes espesantes y agentes tixotrópicos, agentes colorantes como colorantes y pigmentos.
- Las dispersiones acordes con la invención son adecuadas para revestimiento de objetos de metal, plástico, papel, textiles, cuero o madera, en lo cual en general se aplican ellas en forma de una película sobre estos objetos, según los métodos comunes, por consiguiente por ejemplo mediante atomizado o racleado y se seca la dispersión.
- En particular, las dispersiones son adecuadas para revestimiento de objetos de plástico, papel, textil, o cuero, cuando la dispersión es batida antes según métodos conocidos para dar una espuma, y se reviste con ésta.
- Las dispersiones acuosas son adecuadas sobre todo para la producción de preparaciones como se describe en la DE-A 19 605 311. Estas preparaciones son empleadas, según lo enseñado por la DE-A 19 605 311 para revestimiento de textiles o fieltros. Mediante este tratamiento, estos materiales son retardantes de la llama, impermeables frente al agua líquida y permeables al vapor de agua.
- Para la producción de los textiles o fieltros revestidos se aplican las dispersiones acuosas acordes con la invención según métodos conocidos sobre los materiales textiles de soporte, por ejemplo mediante racleado o barnizado y a continuación se seca el material de soporte revestido.

En ello, se procede de la siguiente manera:

5 Se aplica la dispersión acuosa en forma de espuma sobre el material de soporte, puesto que mediante ello mejora considerablemente la permeabilidad al vapor. Para esto, la dispersión es transformada en espuma mecánicamente, después de la adición del estabilizante de espuma y dado el caso de agentes espesantes y otros aditivos como retardantes de la llama. Esto puede ocurrir en un equipo mezclador de espuma mediante la aplicación de elevadas fuerzas de corte. Otra posibilidad consiste en formar la espuma mediante burbujeo de aire a presión en un generador de espuma. Preferiblemente se forma la espuma mediante un generador de espuma.

10 Se aplica entonces el agente de revestimiento en forma de espuma sobre el material de soporte, con dispositivos comunes de revestimiento por ejemplo una raqueta u otros aparatos de aplicación de espuma. La aplicación puede ocurrir por uno o por ambos lados; preferiblemente ocurre por uno de los lados. La cantidad de aplicación por lado es de 20 a 150 g/m², en particular 50 a 90 g/m².

Con cantidades por debajo de 20 g/m² se obtiene concretamente buena permeabilidad al vapor a bajos costos, pero mala impermeabilidad al agua. Con cantidades por encima de 150 g/m² en el secado surge formación de grietas.

15 Los objetos de metal, plástico, papel, cuero o madera se adhieren así mismo con otros objetos, preferiblemente los objetos mencionados, en lo cual se aplica sobre estos objetos la dispersión acuosa acorde con la invención, en forma de una película y se juntan con otro objeto antes o después del secado de la película.

Los objetos de textiles, cuero o papel se impregnan con las dispersiones acordes con la invención, en lo cual se empapan estos objetos con la dispersión acuosa y se secan a continuación.

20 Las dispersiones acuosas acordes con la invención son obtenibles mediante el empleo de catalizadores no tóxicos, mediante lo cual el método de producción así mismo acorde con la invención es ejecutado fácilmente. Las dispersiones acuosas acordes con la invención se distinguen además entre otros porque ellas contienen un poliuretano, el cual no exhibe ninguna ramificación indeseada en la cadena del polímero, puesto que las sales de cesio empleadas de acuerdo con la invención no catalizan ninguna reacción secundaria que conduzca a la formación de grupos indeseados alofanato, isocianurato, o carbodiimida. Las dispersiones acuosas acordes con la
25 invención son adecuadas en particular para el revestimiento de textiles o cuero.

Parte experimental

Ejemplo

30 Se colocaron en un matraz con agitación 800,0 g (0,40 mol) de un poliesterdiol de ácido adípico, neopentilglicol y 1,6 hexanodiol con número OH igual a 56, 34,0 g (0,0099 mol) de un óxido de polietileno iniciado con butanol con un número OH de 15 y 0,58 g de una solución de 1 g de acetato de cesio en 9 g de 1,4 butanodiol y se llevaron a 70°C. Se añadieron 85,8 g (0,3248 mol) de HMDI y 70,8 g (0,3185 mol) de IPDI y se agitó por 135 min a 100°C. Más tarde se diluyó con 1160 g de acetona, se enfrió a 50°C y se determinó el contenido de NCO en 0,99 % en peso (calculado: 0,91 % en peso). 10 min después de la adición de 44,6 g de una solución acuosa al 50 % de la sal de sodio del ácido 2-aminoetil-2-aminoetanosulfónico se dispersó con 1200 g de agua y entonces se alargó la cadena
35 con 7,8 g de DETA y 3,6 g de IPDA en 100 g de agua. Después de la destilación de la acetona se obtuvo una fina dispersión con aproximadamente 40 % de materia seca.

Ejemplo de comparación

40 Se repitió el ejemplo, sin embargo sin adición de la solución de acetato de cesio. Después de agitar por 260 min a 100°C se determinó un contenido de NCO de 1,15 % en peso. 10 min después de la adición de 44,6 g de una solución acuosa al 50 % de la sal de sodio del ácido 2-aminoetil-2-aminoetanosulfónico, se dispersó con 1200 g de agua y entonces se alargó la cadena con 7,8 g de DETA y 3,6 g de IPDA en 100 g de agua. Después de la destilación de la acetona se obtuvo una fina dispersión con aproximadamente 40 % materia seca.

Abreviaturas:

HMDI Di(isocianatociclohexil)metano

45 IPDI Isoforondiisocianato

DETA Dietilentriamina

IPDA Isoforondiamina

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas que contienen un poliuretano construido de
 - a) Diisocianatos,
 - b) Dioles, de los cuales
- 5 b₁) 10 a 100 % molar, referido a la cantidad total de los dioles (b), exhibe un peso molecular de 500 a 5000, y
 - b₂) 0 a 90 % molar, referido a la cantidad total de los dioles (b), exhibe un peso molecular de 60 a 500 g/mol,
 - c) monómeros diferentes de los monómeros (a) y (b) con por lo menos un grupo isocianato o por lo menos un grupo reactivo frente a los isocianatos, el cual porta además por lo menos un grupo hidrófilo o grupo potencialmente hidrófilo, mediante el cual se genera la capacidad para dispersarse en agua de los poliuretanos,
- 10 d) dado el caso otro compuesto polivalente diferente de los monómeros (a) a (c) con grupos reactivos, los cuales son grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y
 - e) dado el caso, compuestos monovalentes diferentes de los monómeros (a) a (d) con un grupo reactivo, el cual es un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato,
- 15 obtenible mediante reacción de los monómeros a), b), c) así como dado el caso d), y e) en presencia de una sal de cesio.
2. Dispersiones acuosas según la reivindicación 1, donde como diisocianatos (a) se emplean 1-isociano-3,5,5-trimetil-5-isocianometilciclohexano (IPDI), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), hexametilendiisocianato (HDI) así como bis-(4-isocianociclohexil)metano (HMDI).
- 20 3. Dispersiones acuosas según las reivindicaciones 1 o 2, donde los dioles (b₁) son poliesterdioles, obtenidos mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes o mediante adición de moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas a lactonas, o son polieterdioles o mezclas de ellos.
4. Dispersiones acuosas según las reivindicaciones 1 a 3, donde como dioles (b₂) se emplean dioles con 2 a 12 átomos de C.
- 25 5. Dispersiones acuosas según las reivindicaciones 1 a 4, donde como monómero (c) se emplean el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetancarboxílico así como sus correspondientes sales alcalinas.
6. Dispersiones acuosas según las reivindicaciones 1 a 5, donde la reacción de los monómeros a), b), c) así como dado el caso d) y e), ocurre a temperaturas de 20 a 180°C y en tiempos medios de reacción de 1 a 20 horas.
- 30 7. Dispersiones acuosas según las reivindicaciones 1 a 6, donde la reacción de los monómeros a), b), c) así como dado el caso d) y e) ocurre en presencia de un carboxilato de cesio.
8. Método para la producción de dispersiones acuosas, que contienen un poliuretano construido de
 - a) Diisocianatos,
 - b) Dioles, de los cuales
- 35 b₁) 10 a 100 % molar, referido a la cantidad total de los dioles (b), exhibe un peso molecular de 500 a 5000, y
 - b₂) 0 a 90 % molar, referido a la cantidad total de los dioles (b), exhibe un peso molecular de 60 a 500 g/mol,
 - c) monómeros diferentes de los monómeros (a) y (b) con por lo menos un grupo isocianato o por lo menos un grupo reactivo frente a los isocianatos, el cual porta además por lo menos un grupo hidrófilo o grupo potencialmente hidrófilo, mediante lo cual se genera la capacidad para dispersarse en agua de los poliuretanos,
- 40 d) dado el caso otro compuesto polivalente diferente de los monómeros (a) a (c) con grupos reactivos, los cuales son grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y

e) dado el caso, compuestos monovalentes diferentes de los monómeros (a) a (d) con un grupo reactivo, el cual es un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato,

caracterizado porque la reacción de los monómeros a), b), c) así como dado el caso d), y e) ocurre en presencia de una sal de cesio.

- 5 9. Método para revestimiento de objetos de metal, plástico, papel, textil, cuero o madera, **caracterizado porque** se aplica sobre estos objetos una dispersión acuosa según las reivindicaciones 1 a 7 en forma de una película y se seca la dispersión.
- 10 10. Método para la adhesión de objetos de metal, plástico, papel, textil, cuero o madera, **caracterizado porque** se aplica una dispersión acuosa sobre uno de estos objetos según las reivindicaciones 1 a 7 en forma de una película y se adhiere con otro objeto antes o después de secado de la película.
11. Método para el impregnado de objetos de textil, cuero o papel, **caracterizado porque** se empapan estos objetos con la dispersión acuosa según las reivindicaciones 1 a 7 y se secan a continuación.
12. Objetos que son revestidos, adheridos o impregnados con la dispersión acuosa según las reivindicaciones 1 a 7.
- 15 13. Empleo de las dispersiones acuosas según las reivindicaciones 1 a 7 como revestimiento estable a la hidrólisis para objetos de metal, plástico, papel, textil, cuero o madera.