

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 688**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C09J 175/08** (2006.01)

**D06M 17/10** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09718783 .5**

96 Fecha de presentación: **28.02.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2254923**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2010**

54 Título: **Dispersión acuosa de poliuretanoúreas aniómicamente modificadas para el recubrimiento de una estructura plana textil**

30 Prioridad:

**14.03.2008 DE 102008014211**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**27.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**27.12.2012**

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)  
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**GRABLOWITZ, HANS GEORG;  
RISCHE, THORSTEN;  
FELLER, THOMAS;  
KLEE, HANS-PETER;  
URBAN, JUERGEN;  
CASSELMANN, HOLGER;  
ZASTROW, ALFRED y  
MICHAELIS, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 393 688 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Dispersión acuosa de poliuretanoideas aniónicamente modificadas para el recubrimiento de una estructura plana textil

5 La invención se refiere a un procedimiento para recubrir una estructura plana textil con una dispersión de poliuretano acuosa. La invención se refiere además al uso de una dispersión de poliuretanoidea acuosa para recubrir una estructura plana textil.

10 Desde hace tiempo pertenece al estado de la técnica recubrir textiles como tejidos, géneros de mallas y materiales no tejidos con soluciones de poliuretanos según el procedimiento directo o inverso. Los artículos obtenidos a este respecto se usan, por ejemplo, para la fabricación de ropa exterior, tapizados, bolsos, empeines, lonas, toldos y muchos otros productos.

15 Los poliuretanos desempeñan, debido a sus propiedades especiales como elasticidad y flexibilidad en frío, una función importante en el recubrimiento de estructuras planas textiles. Debido a los requisitos ecológicos crecientes, hoy en día se usan cada vez más dispersiones de poliuretano acuosas para reducir la emisión de disolventes. Una visión general sobre los distintos tipos y procesos de fabricación puede encontrarse en Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie, vol. E20, páginas 1659 a 1692" o también en "Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry" (1992), vol. A21, páginas 667 a 682. A continuación, como dispersiones de poliuretano también se designan aquellas dispersiones que, además de grupos uretano, también presentan grupos urea.

20 En el recubrimiento de textiles se aplica muy frecuentemente una construcción de varias capas para conferir al producto las propiedades deseadas. Al mismo tiempo, cada una de las capas individuales cumple una función especial. El recubrimiento está constituido frecuentemente por al menos dos capas que también se denominan en general trazos. La capa superior orientada al aire también se denomina a este respecto capa de cubrición y creará una superficie tan robusta como sea posible contra influencias químicas y físicas del exterior. A éstas pertenecen, por ejemplo, propiedades como resistencia a la hidrólisis y a disolventes, resistencia al rayado, una superficie aterciopelada o lisa, etc. La cara inferior orientada hacia el sustrato que une la capa de cubrición con el textil también se denomina capa adhesiva. Esta capa debe presentar, por una parte, una buena adhesión al textil y, por otra parte, a la capa adhesiva. A este respecto es necesario entre otros, una alta adherencia en húmedo de la capa de cubrición, ya que los textiles pueden ponerse frecuentemente en contacto con agua.

30 Hasta la fecha normalmente se usaron en el estado de la técnica soluciones de poliuretano como capa adhesiva. Los poliuretanos de este tipo no deben contener concretamente ninguna unidad estructural hidrófila interna y/o externa, lo que eleva su adherencia en húmedo. Pero cada vez es menos deseado el uso de disolventes orgánicos debido a motivos económicos y especialmente también a ecológicos.

35 Por el contrario, los poliuretanos que se usan en dispersiones de poliuretano acuosas contienen normalmente unidades estructurales hidrófilas para garantizar la capacidad de dispersión del poliuretano en agua. Las unidades estructurales hidrófilas pueden ser iónicas y/o no iónicas. Sin embargo, en las capas adhesivas no se ha demostrado el uso de poliuretanos de este tipo, ya que las unidades estructurales hidrófilas conducen a la hinchabilidad del poliuretano en agua y, por tanto, se reduce la adherencia del recubrimiento. En el peor de los casos, esto puede conducir a deslaminación.

En consecuencia, sería deseable obtener poliuretanos que pudieran usarse en dispersiones acuosas y, no obstante, presentarían una alta adherencia.

40 Por el documento US 6 713 131 B2 se conoce un procedimiento para recubrir un sustrato en el que emulsiones de poli(isobutileno-co-parametilestireno) acuosas que están funcionalizadas por grupos dimetiloxisililo se aplican sobre una poliamida junto con otras dispersiones de poliuretano no funcionales. Para emulsionar los poliuretanos sililados en agua contienen emulsionantes externos que provocan una reducción de la adherencia en húmedo. La presencia de emulsionantes externos como unidades estructurales hidrófilas provoca como se ha tratado anteriormente una hinchabilidad del poliuretano que perjudica la adherencia en húmedo. Esto se contrarresta porque los poliuretanos con los grupos sililo presentan componentes autorreticulantes reactivos que mejoran la adherencia en húmedo. Sin embargo, en los poliuretanos sililados es desventajoso que representen componentes de costes extremadamente altos. Además, en su uso se liberan los llamados COV (compuestos orgánicos volátiles, de "volatile organic compounds") lo que, como es sabido, no se desea desde el punto de vista ecológico.

50 El documento WO 99152676 A1 describe grupos sulfona que contienen poliésteruretanos con grupos sililo terminales. Los poliésteruretanos también contienen grupos hidrófilos, están funcionalizados con sililo y se usan como dispersión acuosa. Se usan, por ejemplo, como capa adhesiva para bandas abrasivas. Los poliuretanos aquí descritos también son funcionales en el secado de reactivos reticulantes cuya hinchabilidad se compensa de esta

manera. En estos compuestos es desventajoso a su vez su alto precio, así como su baja compatibilidad con el medioambiente.

Es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para recubrir estructuras planas textiles en el que se usen poliuretanos en forma de una dispersión acuosa y con el que se obtengan estructuras planas textiles que, no obstante, presentan una alta adherencia en húmedo. Los poliuretanos usados serán además rentables de preparar y compatibles con el medioambiente.

Este objetivo se alcanza mediante un procedimiento para recubrir estructuras planas textiles en el que una dispersión acuosa que contiene poliuretanoideas aniómicamente modificadas de

A. diisocianato aromático,

B. polioléter con un peso molecular medio superior a 1500,

C. por lo menos un compuesto que presenta de 1 a 2 grupos reactivos con isocianatos, así como por lo menos un grupo ionógeno,

D. poliamina con un peso molecular medio de al menos 32, así como

E. agua,

ascendiendo la funcionalidad total media de los compuestos reactivos con isocianato B a D a 1,85 a 2,2, siendo la relación molar de los grupos isocianato del componente A con respecto a los grupos reactivos con isocianato de los componentes B a D superior a 1 y poseyendo las poliuretanoideas un contenido de 800 a 1500 mmoles de grupos uretano/kg de poliuretanoidea aniómicamente modificada y un contenido de 800 a 1800 mmoles de grupos uretano más urea/kg de poliuretanoidea aniómicamente modificada, se aplica sobre una estructura plana textil.

Las poliuretanoideas usadas según la invención ya se conocen en principio por el documento EP 0 581 159 B1. Especialmente en cuanto a estructura, propiedades y preparación de las poliuretanoideas aniómicamente modificadas se remite explícitamente a la revelación del documento EP 0 581 159 B1. Este documento describe el uso de dispersiones de poliuretanoidea acuosas para el recubrimiento de cuero.

Sorprendentemente se encontró que las poliuretanoideas aniómicamente modificadas conocidas por el documento EP 0 581 159 B1 pueden usarse en forma de una dispersión acuosa para el recubrimiento de estructuras planas textiles, mostrando las estructuras planas textiles recubiertas obtenidas a este respecto una excelente adherencia en húmedo. Además, las poliuretanoideas aniómicamente modificadas usadas en el procedimiento según la invención presentan un bajo contenido de grupos uretano y/o urea y con buena adhesión son flexibles y no pegajosas. No obstante, otra ventaja es que estas poliuretanoideas muestran una alta resistencia y a este respecto son compatibles con el medioambiente y rentables de fabricar.

Con el procedimiento según la invención pueden fabricarse de forma sencilla estructuras planas textiles recubiertas que presentan una excelente adherencia en húmedo. El uso del procedimiento según la invención repercute de forma especialmente favorable en la fabricación de laminados que comprenden al menos dos capas. A este respecto, debido a su excelente acción promotora de la adhesión, la capa formada por las poliuretanoideas aniómicamente modificadas hace apropiadamente de capa adhesiva.

Según la invención, las estructuras planas textiles más variadas pueden recubrirse con las poliuretanoideas aniómicamente modificadas. Ensayos prácticos han mostrado que muestran resultados especialmente buenos en el recubrimiento de artículos tejidos, telas no tejidas o géneros de punto. También son excelentemente adecuadas telas no tejidas que están llenas de coágulos microporosamente formados.

Según la invención, las poliuretanoideas usadas para el recubrimiento presentan un contenido de 800 a 1800 mmoles de grupos uretano más grupos urea/kg de poliuretanoidea aniómicamente modificada. Según una forma de realización preferida de la invención, el contenido de grupos uretano más grupos urea/kg de poliuretanoidea aniómicamente modificada asciende a 1000 a 1800 mmoles, todavía más preferido a 1200 a 1750 mmoles y especialmente a 1400 a 1700 mmoles.

Según la invención, la relación molar de grupos isocianato del componente A con respecto a grupos reactivos con isocianato de los componentes B a D asciende a más de 1. Según una forma de realización preferida de la invención, la relación molar de grupos isocianato del componente A con respecto a grupos reactivos con isocianato de los componentes B a D es superior a 1,05.

Según otra preferido forma de realización de la invención, las poliuretanoideas presentan un contenido de más de 150 mmoles, preferiblemente más de 200 mmoles y especialmente más de 320 mmol/g, y de manera muy

especialmente preferida más de 360 mmoles de grupos urea/kg de poliuretano urea aniónicamente modificada.

Según otra forma de realización preferida, las poliuretano ureas poseen una dureza Shore A de como máximo 60.

5 Como componente A se usan según la invención diisocianatos aromáticos. Ensayos prácticos han mostrado que los diisocianatos descritos por W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, para el procedimiento según la invención son diisocianatos aromáticos especialmente adecuados. Son de destacar especialmente diisocianatos o mezclas de diisocianatos aromáticos con grupos alquilo terminales, por ejemplo, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianatos.

10 Se consiguen resultados excelentes especialmente con 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianato-metil)benceno (XDI).

También pueden usarse diisocianatos con una funcionalidad  $\geq 2$ . A éstos pertenecen diisocianatos modificados con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona, así como poliisocianatos no modificados con más de 2 grupos NCO por molécula, por ejemplo, trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato. Preferiblemente se usan diisocianatos con una funcionalidad  $\geq 2$  sólo proporcionalmente.

15 Preferiblemente se trata de diisocianatos o mezclas de diisocianatos del tipo previamente mencionado con una funcionalidad promedio de 2 a 4, preferiblemente 2 a 2,6 y con especial preferencia 2 a 2,4.

20 Como componente B se usan según la invención polioléteres con un peso molecular medio de más de 1500. Los polioléteres presentan preferiblemente pesos moleculares entre 1800 y 3000. Su funcionalidad promedio es preferiblemente superior a 1,85, preferiblemente de 2 a 3. Los polioléteres de bajo peso molecular pueden ser solubles en agua a contenidos de OH correspondientemente altos. Sin embargo, especialmente se prefieren polioles de poli(óxidos de propileno) y polioles de poli(óxidos de tetrametileno) insolubles en agua, así como sus mezclas.

25 Han demostrado ser especialmente adecuados los productos de poliadición de óxidos de estireno, de óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epíclorhidrina, así como sus productos de adición mixta y de injerto, así como los polioléteres obtenidos por condensación de alcoholes polihidroxílicos o mezclas de los mismos y los polioléteres obtenidos por alcoxilación de alcoholes polihidroxílicos, aminas y aminoalcoholes.

30 Poliéteres hidroxifuncionales especialmente adecuados presentan funcionalidades OH de 1,8 a 6,0, preferiblemente 2,0 a 4,0, índices de OH de 50 a 700, preferiblemente de 100 a 600 mg de KOH/g de sólido como, por ejemplo, productos de alcoxilación de moléculas de iniciador hidroxifuncionales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, sorbitol o mezclas de éstos y también de otros compuestos hidroxifuncionales con óxido de propileno u óxido de butileno.

35 Como componente C se usan según la invención compuestos que contienen 1 a 2 grupos reactivos con isocianatos, así como por lo menos un grupo ionógeno, y hacen especialmente de hidrofílicos. Los grupos ionógenos pueden ser en principio de naturaleza o bien catiónica o aniónica. Los compuestos de acción catiónica o aniónicamente dispersantes son aquellos que contienen, por ejemplo, grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o los grupos que pueden convertirse en los grupos previamente mencionados por la formación de sales (grupos potencialmente iónicos). Grupos reactivos con isocianatos preferiblemente adecuados son grupos hidroxilo y amina.

40 Compuestos iónicos o potencialmente iónicos adecuados son, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos, así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminopropil- o butilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito de sodio a 2-buten-1,4-diol, poliétersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y  $\text{NaHSO}_3$ , por ejemplo, descrito en el documento DE-A 2 446 440 (página 5-9, fórmula I-III), así como unidades estructurales convertibles en grupos catiónicos como N-metil-dietanolamina como componentes estructurales hidrófilos. Compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos son aquellos que disponen de grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Compuestos iónicos especialmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos como las sales de ácido 2-(2-amino-etilamino)etanosulfónico o del producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1), así como del ácido dimetilolpropiónico.

Como componente D se usan según la invención poliaminas con un peso molecular medio de al menos 32. Las

poliaminas hacen especialmente de extensor de cadena. Por el término poliaminas se entiende en el sentido real según la invención tanto di- como también poliaminas. Según la invención, poliaminas especialmente adecuadas son etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, una mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, dietilentriamina, 4,4-diaminodiclohexilmetano, dimetiletildiamina, hidrazina o dihidrazida de ácido adípico.

Como componente D también se consideran fundamentalmente poliaminas que contienen hidrógeno activo con diferente reactividad con grupos NCO como compuestos que, además de un grupo amino primario, también presentan grupos amino secundarios o además de un grupo amino (primario o secundario) también grupos OH. Ejemplos de éstos son aminas primarias/secundarias como 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, además de alcanolaminas como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol o neopentanolamina. Se prefieren dietanolamina y/o hidrazina y/o isoforondiamina (IPDA) y/o etilendiamina. Se prefieren especialmente hidrazina y/o isoforondiamina y/o etilendiamina. Se prefiere muy especialmente una mezcla de hidrazina hidratada e IPDA.

Como componente E se usa agua según la invención.

La preparación de las poliuretanoideas usadas en el procedimiento según la invención puede realizarse según distintos procedimientos conocidos en principio en el estado de la técnica. Han demostrado ser especialmente adecuados los siguientes procedimientos:

1. El llamado "procedimiento con acetona" según la exposición de los documentos DE-OS 1 495 745, US-P 3 479 310, según los cuales un prepolímero que termina en NCO se prepara en masa fundida, se disuelve en disolvente adecuado y se hace reaccionar en solución con un agente de extensión de cadena dando un poliuretano. Después de mezclar la solución del poliuretano con agua, la dispersión de poliuretano se obtiene mediante eliminación por destilación del disolvente. Con este procedimiento pueden sintetizarse poliuretanos esencialmente lineales, ya que los sistemas reticulados gelifican fácilmente en la fase orgánica.

2. Un procedimiento para la preparación de dispersiones basadas en poliuretano usando aminas o hidrazinas bloqueadas como agente de extensión de cadena se describe en los documentos DE-OS 2 725 589, US-P 4 269 748, US-P 4 192 937 o US-P 4 292 226. A este respecto, un prepolímero que presenta grupos NCO terminales hidrófilos se mezcla con aminas o hidrazinas al menos parcialmente bloqueadas en ausencia de agua y esta mezcla se mezcla a continuación con agua, por lo que la amina o hidrazina previamente bloqueada se libera y reacciona como extensor de cadena del prepolímero. Según este procedimiento, para la formación de los prepolímeros que terminan en NCO también pueden usarse diisocianatos aromáticos.

3. Otro modo de proceder adecuado consiste en la extensión de cadena de los prepolímeros que terminan en NCO en medio acuoso mediante dispersión de los prepolímeros hidrófilos en agua y posterior adición del extensor de cadena. Para la formación de la dispersión puede añadirse tanto agua al prepolímero como también el prepolímero al agua. En el uso de grupos terminales NCO unidos aromáticamente se prefiere un bloque de estos grupos isocianato antes de la adición de agua, como se describe en el documento US-PS 4 387 181.

Ensayos prácticos han dado como resultado que se obtienen resultados especialmente buenos cuando se usa el procedimiento de acetona (I) para la preparación de poliuretanoideas.

La dispersión de poliuretanos puede realizarse en principio según procedimientos discrecionales. A éstos pertenecen, por ejemplo, la dispersión mediante mezcla de las masas fundidas de poliuretano con agua en aparatos que pueden generar altos gradientes de cizallamiento. En principio también pueden usarse bajas cantidades del disolvente para la plastificación en el procesamiento en los aparatos mencionados, así como agentes dispersantes no mecánicos como ondas acústicas de frecuencia extremadamente alta. Sin embargo, también pueden usarse mezcladoras sencillas, por ejemplo, tanques con agitación o las llamadas mezcladoras de reflujo cuando los poliuretanos son autodispersables.

En general, las cantidades de los componentes de partida A a E se calculan de forma que se obtienen poliuretanoideas aniónicamente modificadas con 5 a 35, preferiblemente 10 a 30 mmoles de grupos aniónicos/100 g de poliuretanoidea y dispersiones con un contenido de sólidos del 20 al 60 % en peso.

Las funcionalidades de los componentes B a D se eligen de forma que resulte la funcionalidad total media según las reivindicaciones.

En el procedimiento según la invención, la poliuretanoidea se usa en forma de una dispersión acuosa. A este

respecto, el contenido de sólidos de la dispersión acuosa puede variarse en amplios intervalos. Se obtienen resultados especialmente buenos cuando el contenido de sólidos de la dispersión acuosa asciende al 30 al 50 % en peso, especialmente al 35 al 45 % en peso.

5 La dispersión acuosa puede contener adicionalmente los aditivos habituales como coadyuvantes para el tacto, pigmentos, colorantes, antioxidantes, especialmente antioxidantes fenólicos, agentes de hidrofobización, agentes de endurecimiento, cargas, agentes ignífugos, agentes nivelantes, compuestos tensioactivos, estabilizadores, especialmente estabilizadores a la luz, biocidas y/o espesantes.

10 En la formulación pueden estar contenidos además reticulantes adecuados, como especialmente poliisocianatos. Reticulantes especialmente adecuados son poliisocianatos alifáticos y/o aromáticos y/o poliisocianatos aromáticos bloqueados que presentan al menos dos funciones NCO, preferiblemente tres o más funciones NCO. Los poliisocianatos bloqueados o no bloqueados pueden usarse sin disolvente o como soluciones. Como agentes de bloqueo para los poliisocianatos se consideran cetoximas, por ejemplo, metiletilcetoxima, diisobutilcetoxima, además de compuestos ácidos con CH, como ésteres malónicos, acetoacetatos de etilo o fenoles como, por ejemplo, fenol, nonilfenol y otros agentes de bloqueo como caprolactama. Los poliisocianatos del tipo mencionado son, entre otros, poliisocianatos biuretizados, dado el caso que contienen uretdiona, de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos como hexanodiisocianato y/o isoforondiisocianato, cianuratos de hexanodiisocianato, isoforondiisocianato, 2,4/2,6-tolulendiisocianato o dado el caso mezclas de aquellos poliisocianatos o poliisocianatos polimerizados mixtos. También son adecuados productos de reacción de trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol u otros polioles en mezcla con dialcoholes como dietilenglicol, 1,4-butanodiol, dipropilenglicol y otros dioles con tolulendiisocianatos, difenilmetanodiisocianatos o sus mezclas isoméricas en exceso molar, además de productos de reacción de dialcoholes como di- y trietilenglicol, di- y tripopilenglicol con cantidades en exceso molar de tolulendiisocianatos o difenilmetanodiisocianatos, por separado o en mezcla.

20 El contenido de NCO de los poliisocianatos con grupos NCO en forma libre o bloqueada se encuentra preferiblemente entre el 5 y el 35 %, todavía más preferido entre el 10 y el 20 %. Como agentes de bloqueo se prefieren butanoxima, ésteres alquílicos de ácido acético y/o ésteres alquílicos de ácido malónico.

25 En el uso de dispersiones de poliuretano, como reticulante se usan especialmente poliisocianatos bloqueados con NCO, preferiblemente alifáticos.

30 La dispersión acuosa que contiene poliuretano ureas aniónicamente modificadas puede aplicarse mediante los procedimientos más variados sobre la estructura plana textil. Ensayos prácticos han mostrado que la aplicación de la dispersión acuosa puede realizarse de forma especialmente ventajosa por recubrimiento directo, procedimiento de recubrimiento inverso, laminado, atomización, inmersión, impresión, pulverización y/o aplicación con rasqueta.

35 A continuación, la dispersión acuosa se cura ventajosamente a temperaturas de 70 a 160 °C y a este respecto se forma un capa adhesiva sobre la estructura plana textil. Todavía más preferiblemente, el curado tiene lugar en varias zonas de temperatura, preferiblemente tres, de aproximadamente 70 °C a 90 °C (primera zona de temperatura), 90 °C a 110 °C (segunda zona de temperatura) y 140 °C a 160 °C (tercera zona de temperatura).

40 Se obtiene un recubrimiento especialmente estable cuando se forma un laminado de varias capas. A este respecto, debido a su excelente acción promotora de la adhesión, la capa formada aniónicamente modificada por las poliuretano ureas hace apropiadamente de capa adhesiva. Sobre la cara de la capa adhesiva alejada de la estructura plana textil se aplica preferiblemente una capa de cubrición. Todavía más preferiblemente, entre la capa de cubrición y adhesiva se forma adicionalmente una capa intermedia. También es posible una interconexión de capa de pre-cubrición, de cubrición y adhesiva.

45 Si debe formarse un recubrimiento de dos o tres capas, por ejemplo, capa de cubrición y adhesiva, capa de cubrición, intermedia y adhesiva o capa de pre-cubrición, de cubrición y adhesiva, entonces ha demostrado ser muy especialmente adecuada la aplicación con el procedimiento de recubrimiento inverso. A este respecto, las aplicaciones de sólido por capa se encuentran en general entre 20 y 60 g/m<sup>2</sup>.

Para la preparación de las soluciones de capa de cubrición, de pre-cubrición e intermedia pueden usarse las soluciones de poliuretano, dispersiones de poliuretano o sistemas reactivos de poliuretano habituales, dado el caso también otros polímeros, por ejemplo, PVC.

50 Para la preparación de un recubrimiento inverso según el procedimiento según la invención, sobre un soporte temporal, preferiblemente papeles antiadherentes o dado el caso matrices de silicona que llevan un patrón, se aplican apropiadamente las capas individuales, éstas solidifican mediante secado a elevadas temperaturas, la mayoría de las veces entre 90 y 160 °C, y finalmente se aplica la capa adhesiva de la preparación de poliuretano, por ejemplo, por aplicación con rasqueta, por ejemplo, en espesores de 15 a 50 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente 15 a 35 g/m<sup>2</sup>,

y ésta también se seca, por ejemplo, a temperaturas a 100 °C, especialmente a temperaturas de 70 a 90 °C, en una sección de canal de secado.

5 El sustrato textil (por ejemplo, materiales no tejidos, géneros de mallas, tejidos, materiales no tejidos rellenos, preferiblemente materiales no tejidos rellenos de coágulos microporosamente formados) se lamina apropiadamente con la capa adhesiva seca bajo presión de laminado de un cilindro y a continuación se reticula térmicamente a temperaturas a aproximadamente 180 °C, preferiblemente 120 a 160 °C. Después de quitar el papel antiadherente está presente el material recubierto.

Con un recubrimiento inverso pueden fabricarse de forma especialmente sencilla recubrimientos de tipo terciopelo, por ejemplo, usando matrices de silicona y un control de temperatura adecuado.

10 Pero como ya se ha mencionado, las dispersiones de poliuretano según la invención también se aplican directamente sobre el sustrato textil en el procedimiento de capa directa. Con cantidades de aplicación de aproximadamente 50 a 200 g/m<sup>2</sup> pueden fabricarse de esta manera, dependiendo del fin de aplicación, por ejemplo, recubrimiento para prendas deportivas o lonas, cintas transportadoras, trajes de baño, etc. con recubrimientos de distinto espesor.

15 Otro objetivo de la presente invención es el uso de una dispersión acuosa que contiene poliuretanoureas aniómicamente modificadas de

A. diisocianato aromático,

B. poliéter con un peso molecular medio superior a 1500,

20 C. por lo menos un compuesto que presenta de 1 a 2 grupos reactivos con isocianatos, así como por lo menos un grupo ionógeno,

D. poliamina con un peso molecular medio de al menos 32, así como

E. agua,

25 ascendiendo la funcionalidad total media de los compuestos reactivos con isocianato B a D a 1,85 a 2,2, siendo la relación molar de los grupos isocianato del componente A con respecto a los grupos reactivos con isocianato de los componentes B a D superior a 1 y poseyendo las poliuretanoureas un contenido de 800 a 1500 mmoles de grupos uretano/kg de poliuretanourea aniómicamente modificada y un contenido de 800 a 1800 mmoles de grupos uretano más urea/kg de poliuretanourea aniómicamente modificada, para el recubrimiento de una estructura plana textil.

Se consiguen resultados de recubrimiento excelentes cuando la dispersión acuosa se usa en uno de los procedimientos anteriormente descritos.

30 A continuación se explica más detalladamente la invención mediante dos ejemplos de realización.

### **Ejemplo de realización 1**

35 Correspondientemente al Ejemplo 3 del documento EP 0 581 159 B1 se prepara una dispersión acuosa que contiene poliuretanoureas aniómicamente modificadas. Para esto, 1,380 g de un diol de poli(óxido de propileno) (índice OH = 56) y 65 g de ácido dimetilolpropiónico se deshidratan 60 minutos a 110 °C y 15 mbar (1,5 kPa). A 90 °C se añaden 266 g de una mezcla de 35:65 de 2,6- y 2,4-toluidiisocianato. Después de 5 horas se alcanza un contenido de isocianato del 1,55 %. Se diluye con 3,300 g de acetona. A la solución acetónica se añaden a 55 a 65 °C 12,25 g de etilendiamina en 160 g de agua. Finalmente se neutraliza con 35 g de trietilamina y se mezcla con 4,0 g de agua. Después de la eliminación por destilación de la acetona se obtiene una dispersión de partículas finas con los siguientes datos:

30,5 % en peso de sólido

pH = 7,7

Grupos uretano: 1335 mmol/kg

Grupos urea: 332,00 mmol/kg

Suma: 1667 mmol/kg

40 El producto presenta una dureza Shore A de 49, es completamente soluble en THF (solución clara) y posee una

viscosidad en THF de 17 s.

### **Ejemplo de realización 2**

5 Un soporte textil de una mezcla de algodón-poliéster se recubre en el procedimiento de recubrimiento inverso con una capa adhesiva fabricada a partir de esta dispersión, una capa intermedia dispuesta sobre la capa adhesiva, una capa de cubrición dispuesta sobre la capa intermedia, así como una capa de acabado.

10 El laminado obtenido de esta manera se investiga en cuanto a la adherencia en húmedo y la adherencia en seco y se compara con laminados de la misma estructura cuyas capas adhesivas se prepararon usando soluciones de poliuretano que contienen disolvente o una dispersión acuosa convencional en el recubrimiento textil (Impranil DLU). Impranil DLU es una dispersión alifática que se diferencia decisivamente de la dispersión según la invención en lo referente a sus componentes estructurales, la proporción de grupos uretano y urea y la hidrofiliación.

Para la preparación de los laminados se usan los productos especificados en la Tabla 1.

<b>Productos</b>	<b>Definición</b>
Impranil EWN 13, Bayer AG, Leverkusen	Poliuretano urea disuelta en DMF, MEK, tolueno
Impranil DLU, Bayer AG, Leverkusen	Dispersión de poliuretano urea acuosa
Desmodur XP 2410, Bayer AG, Leverkusen	Poliisocianato alifático
Solución de Imprafix TH, Bayer AG, Leverkusen	Poliisocianato aromático
Bayderm Schwarz B, Bayer AG, Leverkusen	Pigmento de color
Euderm Schwarz B, Bayer AG, Leverkusen	Pigmento de color
Borchigel ALA, Borchers, Dormagen	Espesante basado en acrilato
Impranil LP RSC 1997, Bayer AG, Leverkusen	Dispersión de poliuretano urea alifática
Mezcla de color Euderm	92,5 % en peso de Euderm Weiss CG-N, 6,5 % en peso de Karamel C-N, 0,5 % en peso de Euderm Schwarz C-N, 3,0 % en peso de Euderm Dunkelbraun C-N (respectivamente de Lanxess AG, Leverkusen)
Impranil HS-80, Bayer AG, Leverkusen	Prepolímero que contiene disolvente con grupos isocianato bloqueados
Mezcla de nivelación	Aditivo de barniz Baysilon ÖL17, Lanxess, Leverkusen, Acronal 700 S, poliacrilato, BASF AG, Ludwigshafen y Tinuvin B75, mezcla de un protector frente a la luz y la oxidación, Ciba AG, Basilea
Arbocel BE 30/600, Rettenmeier, Alemania	Polvo de celulosa
Imprafix VP LS 2330, Bayer AG, Leverkusen	Poliamina para la reticulación
Mirox AM, Stockhausen, Krefeld	Espesante de acrilato
Acrafix ML, Lanxess, Leverkusen	Resina de melamina
Tabla 1	

### **Preparación y composición de las capas individuales**

15 Los recubrimientos se preparan en el procedimiento de transferencia en una recubridora de 1 capa de la empresa ISOTEX.

**a) Acabado**

La Tabla 2 muestra la composición de las capas de acabado que se usaron para la preparación de los laminados 1 a 6.

Tabla 2

Acabado	Laminado 1	Laminado 2	Laminado 3 *	Laminado 4	Laminado 5	Laminado 6 *
Impranil LP RSC 1997	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Borchigel ALA	20	20	20	20	20	20
Desmodur XP 2410	20	20	20	20	20	20
(*según la invención)						

5

Impranil LP RSC 1997 se dispone en un recipiente y se espesa a la viscosidad de extensión con Borchigel ALA con agitación, se añade Desmodur XP 2410 con agitación y se incorpora homogéneamente. El recubrimiento se realiza con una velocidad de marcha de 2,0 m/min en una ranura de rasqueta de 0,04 mm y un sólido de 18 g/m<sup>2</sup>. El secado se realiza en tres zonas de temperatura de 80 °C, 100 °C y 150 °C en el transcurso de cuatro minutos.

**b) Capa de cubrición**

La Tabla 3 muestra la composición de las capas de cubrición que se usaron para la preparación de los laminados 1 a 6.

Tabla 3

Capa de cubrición	Laminado 1	Laminado 2	Laminado 3 *	Laminado 4	Laminado 5	Laminado 6 *
Dispersión de Impranil DLU	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Mezcla de color de Euderm	120	120	120	120	120	120
Borchigel ALA	20	20	20	20	20	20
(*según la invención)						

15

Se dispone dispersión de Impranil DLU en un recipiente, se añade la mezcla de color Euderm con agitación y se espesa a la viscosidad de extensión con Borchigel ALA con agitación y se incorpora homogéneamente. El recubrimiento se realiza con una velocidad de marcha de 2,0 m/min en una ranura de rasqueta de 0,07 mm y un sólido de 40 g/m<sup>2</sup>. El secado se realiza en tres zonas de temperatura de 80 °C, 100 °C y 150 °C en el transcurso de cuatro minutos.

**c) Capa intermedia**

La Tabla 4 muestra la composición de la capa intermedia que se usó para la preparación de los laminados 1 a 6.

Tabla 4

Capa intermedia	Laminado 1	Laminado 2	Laminado 3 *	Laminado 4	Laminado 5	Laminado 6 *
Impranil HS - 80	1000	1000	1000			
Bayderm Weiss CG-N	100	100	100			
Mezcla de agentes nivelantes	25	25	25			
Arbocel BE 30/600	50	50	50			
Imprafix VP LS 2330	70	70	70			

Capa intermedia	Laminado 1	Laminado 2	Laminado 3 *	Laminado 4	Laminado 5	Laminado 6 *
Dispersión de Impranil DLU				1000	1000	1000
Euderm Weiss CG-N				100	100	100
Mirox AM				X	X	X
Solución de amoniaco, conc. a pH 8-9				X	X	X
Acrafix ML				25	25	25
(*según la invención)						

5 Para la preparación de las capas intermedias para los Laminados comparativos 1 y 2, así como para el Laminado 3 según la invención, Impranil HS - 80 se dispone en un recipiente, luego se añaden con agitación una mezcla de agentes nivelantes, Arbocel BE 30 / 600, Bayderm Weiss CG-N e Imprafix VP LS 2330 y se incorporan homogéneamente. La mezcla homogénea se muele en un molino de tres rodillos y a continuación se libera de las burbujas de aire en un aparato de desaireación. El recubrimiento se realiza con una velocidad de marcha de 2,0 m/min en una ranura de rasqueta de 0,40 mm y un sólido de 267 g/m<sup>2</sup>. El secado se realiza en tres zonas de temperatura de 160 °C, 160 °C y 150 °C en el transcurso de cuatro minutos.

10 Para la preparación de la capa intermedia para los Laminados comparativos 4 y 5, así como para el Laminado 6, dispersión de Impranil DLU se dispone en un recipiente, luego se añaden con agitación Euderm Weiss CG-N, Acrafix ML y solución de amoniaco conc. a pH 8-9 y se espesa a la viscosidad de extensión con Mirox AM. El recubrimiento se realiza con una velocidad de marcha de 1,5 m/min en una ranura de rasqueta de 0,50 mm y un sólido de 280 g/m<sup>2</sup>. El secado se realiza en tres zonas de temperatura de 70 °C, 90 °C y 130 °C.

**d) Capa adhesiva**

15 La Tabla 5 muestra la composición de las capas adhesivas que se usaron para la preparación de los laminados 1 a 6.

Tabla 5

Capa adhesiva	Laminado 1	Laminado 2	Laminado 3 *	Laminado 4	Laminado 5	Laminado 6 *
Impranil EWN 13	1000			1000		
Solución de Imprafix TH	20			20		
Bayderm Schwarz B	20			20		
Dispersión de Impranil DLU		1000			1000	
Capa adhesiva del Ejemplo comparativo 1			1000			1000
Euderm Schwarz B		20	20		20	20
Borchigel ALA		30	20		30	20
Desmodur XP 2410		20	20		20	20
(*según la invención)						

20 Para la preparación de la capa adhesiva para los Laminados comparativos 1 y 4, Impranil EWN 13 se dispone en un recipiente, luego se incorpora homogéneamente con agitación solución de Imprafix TH y Bayderm Schwarz B. El recubrimiento se realiza con una velocidad de marcha de 2,0 m/min en una ranura de rasqueta de 0,15 mm y un sólido de 40 g/m<sup>2</sup>. El secado se realiza en tres zonas de temperatura de 80 °C, 100 °C y 150 °C en el transcurso de

cuatro minutos.

5 Para la preparación de la capa adhesiva para los Laminados comparativos 2 y 5, dispersión de Impranil DLU se dispone en un recipiente, luego se añade con agitación Euderm Schwarz B y se espesa a la viscosidad de extensión con Borchigel ALA con agitación, luego se añade con agitación Desmodur XP 2410 y se incorpora homogéneamente. El recubrimiento se realiza con una velocidad de marcha de 2,0 m/min en una ranura de rasqueta de 0,11 mm y un sólido de 40 g/m<sup>2</sup>. El secado se realiza en tres zonas de temperatura de 80 °C, 100 °C y 150 °C en el transcurso de cuatro minutos.

10 Para la preparación de la capa adhesiva para los Laminados 3 y 6 según la invención, la solución de poliuretano del Ejemplo de realización 1 se dispone en un recipiente, luego se añade con agitación Euderm Schwarz B y se espesa a la viscosidad de extensión con Borchigel ALA con agitación, luego se añade con agitación Desmodur XP 2410 y se incorpora homogéneamente. El recubrimiento se realiza con una velocidad de marcha de 2,0 m/min en una ranura de rasqueta de 0,15 mm y un sólido de 40 g/m<sup>2</sup>. El secado se realiza en tres zonas de temperatura de 80 °C, 100 °C y 150 °C en el transcurso de cuatro minutos

**Resultados**

15 La adherencia en seco y la adherencia en húmedo de los laminados anteriormente representados se investigan con un aparato del tipo Z 1.0/THIS de la empresa Zwick. La comprobación se realiza en probetas de ensayo de dimensiones 200 mm x 15 mm con una velocidad de tracción de 100 mm por minuto. Para este fin, una tira de lana prevista del recubrimiento se plancha uniformemente sobre la superficie de ensayo a una temperatura de 180 °C hasta que se aprecia una adhesión o fusión. Antes de la comprobación se permite que la probeta de ensayo  
20 reaccione al menos 24 h.

Los resultados se representan en la Tabla 6.

Tabla 6

Capa adhesiva	Laminado 1	Laminado 2	Laminado 3 *	Laminado 4	Laminado 5	Laminado 6 *
Adhesión en seco [N / 2,5 cm]	26	20	26	17	16	28
Adhesión en húmedo [N / 2,5 cm]	12	17	20	14	14	18
(*según la invención)						

25 Como se aprecia, sólo los laminados 3 y 6 según la invención presentan valores de adhesión suficientes en comparación con el patrón que contiene disolvente (Laminados comparativos 1 y 4).

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para recubrir estructuras planas textiles, caracterizado porque una dispersión acuosa que contiene poliuretanoareas aniómicamente modificadas de
- 5           A. diisocianato aromático,
- B. polioléter con un peso molecular medio superior a 1500,
- C. por lo menos un compuesto que presenta de 1 a 2 grupos reactivos con isocianatos, así como por lo menos un grupo ionógeno,
- D. poliamina con un peso molecular medio de al menos 32, así como
- E. agua,
- 10       ascendiendo la funcionalidad total media de los compuestos reactivos con isocianato B a D a 1,85 a 2,2, siendo la relación molar de los grupos isocianato del componente A con respecto a los grupos reactivos con isocianato de los componentes B a D superior a 1 y poseyendo las poliuretanoareas un contenido de 800 a 1500 mmoles de grupos uretano/kg de poliuretanoarea aniómicamente modificada y un contenido de 800 a 1800 mmoles de grupos uretano más urea/kg de poliuretanoarea aniómicamente modificada, se aplica sobre una estructura plana textil.
- 15       2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se usan poliuretanoareas que presentan 1200 a 1750 mmoles de grupos uretano más urea/kg de poliuretanoarea aniómicamente modificada.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se usan poliuretanoareas que presentan más de 150 mmoles de grupos urea/kg de poliuretanoarea aniómicamente modificada.
- 20       4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se usan poliuretanoareas que presentan más de 200 mmoles de grupos urea/kg de poliuretanoarea aniómicamente modificada.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se usan poliuretanoareas en las que la relación molar de los grupos isocianato del componente A con respecto a los grupos reactivos con isocianato de los componentes B a D es superior a 1,05.
- 25       6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se usan poliuretanoareas que presentan una dureza Shore A de como máximo 60.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se usa una dispersión acuosa con un contenido de sólidos del 30 al 50 % en peso, preferiblemente del 35 al 45 % en peso.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la dispersión acuosa se cura a temperaturas de 70 °C a 160 °C y forma una capa adhesiva.
- 30       9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque sobre la cara de la capa adhesiva alejada de la estructura plana textil se aplica una capa de cubrición.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la dispersión acuosa se aplica por recubrimiento directo, recubrimiento inverso, laminado, atomización, inmersión, impresión, pulverización y/o aplicación con rasqueta sobre la estructura plana textil.
- 35       11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se usa una dispersión acuosa con un contenido de sólidos del 30 al 50 % en peso, preferiblemente del 35 al 45 % en peso.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se aplica una dispersión acuosa que contiene adicionalmente agentes de reticulación y/o de endurecimiento, cargas, agentes ignífugos, agentes nivelantes, compuestos tensioactivos, estabilizadores, biocidas y/o espesantes.
- 40       13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se usa un artículo tejido, una tela no tejida o un género de punto como estructura plana textil.
- 14.- Uso de una dispersión acuosa que contiene poliuretanoareas aniómicamente modificadas de
- A. diisocianato aromático,

B. poliéster con un peso molecular medio superior a 1500,

C. por lo menos un compuesto que presenta de 1 a 2 grupos reactivos con isocianatos, así como por lo menos un grupo ionógeno,

D. poliamina con un peso molecular medio de al menos 32, así como

5 E. agua,

ascendiendo la funcionalidad total media de los compuestos reactivos con isocianato B a D a 1,85 a 2,2, siendo la relación molar de los grupos isocianato del componente A con respecto a los grupos reactivos con isocianato de los componentes B a D superior a 1 y poseyendo las poliuretanoideas un contenido de 800 a 1500 mmoles de grupos uretano/kg de poliuretanoidea aniómicamente modificada y un contenido de 800 a 1800 mmoles de grupos uretano más urea/kg de poliuretanoidea aniómicamente modificada, para el recubrimiento de una estructura plana textil.

10

15.- Uso según la reivindicación 14 en un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13.