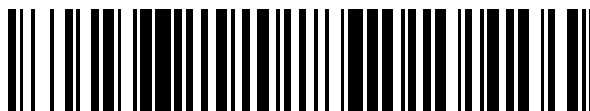


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 099**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)
C09J 175/00 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2006 E 11172489 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 2374827**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano exentas de disolventes y artículos conformados a partir de las mismas**

30 Prioridad:

11.02.2005 US 56067
19.10.2005 US 253927
13.12.2005 US 300229

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.10.2013

73 Titular/es:

INVISTA TECHNOLOGIES S.À.R.L. (100.0%)
Zweigniederlassung St. Gallen,
Kreuzackerstrasse 9
9000 St. Gallen, CH

72 Inventor/es:

LIU, HONG;
COVELLI, CARMEN A. y
FARMER, DOUGLAS K.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 425 099 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

Dispersiones acuosas de poliuretano exentas de disolventes y artículos conformados a partir de las mismas

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano novedosas y a artículos conformados fabricados a partir de las mismas. Específicamente, la presente invención se refiere a dispersiones estables exentas de disolventes que comprenden poliuretano-urea completamente formada con grupos terminales de isocianato bloqueados. Las dispersiones pueden formarse mediante procedimientos de mezclado de prepolímeros. La presente invención se refiere, adicionalmente, a artículos conformados y artículos recubiertos formados a partir de dichas dispersiones acuosas, que pueden activarse con calor y/o presión para la unión a, la laminación en, y la adhesión a, 10 sustratos. Los artículos conformados pueden permanecer flexibles y elastoméricos después de la unión, laminación o adhesión.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Los poliuretanos (incluidas las poliuretano-ureas) pueden usarse como adhesivos para diversos sustratos, incluidos tejidos textiles. Típicamente, dichos poliuretanos son o bien polímeros no reactivos completamente formados o bien prepolímeros terminados en isocianato reactivos. Dichos adhesivos de poliuretano reactivos requieren a menudo periodos de curado prolongados para desarrollar una resistencia de la unión adecuada, lo que puede ser una desventaja en los procedimientos de fabricación. Además, se sabe que los grupos isocianato de los poliuretanos son sensibles a la humedad, lo que limita la estabilidad en almacenamiento y reduce la vida útil del producto que incorpora dichos poliuretanos.

20 Típicamente, dichos polímeros, cuando están completamente formados, se disuelven en un disolvente (a base de disolvente), se dispersan en agua (a base de agua) o se procesan como materiales termoplásticos sólidos (fusión en caliente). De forma notable, los adhesivos a base de disolvente se enfrentan a una legislación sobre salud y medio ambiente cada vez más exigente que tiene por objeto reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) y de contaminantes del aire peligrosos (HAP). En consecuencia, se necesitan alternativas a los productos a 25 base de disolvente convencionales.

Los adhesivos de aplicación en estado fundido, aunque son seguros medioambientalmente hablando y se aplican de forma sencilla como películas, tienen generalmente una deformación permanente alta y una recuperación mala cuando se someten a ciclos de estiramiento repetidos. Por lo tanto, se necesitan mejoras.

30 Se han realizado muchos intentos de desarrollar adhesivos de poliuretano a base de agua para superar estas deficiencias.

La patente de Estados Unidos Nº 5.270.433 divulga una "composición adhesiva que comprende una dispersión acuosa de poliuretano de un componente, sustancialmente transparente y exenta de disolventes, que contiene los productos de reacción de (a) una mezcla de polioles que comprende polipropilenglicol, (b) una mezcla de isocianatos polifuncionales que comprende α , α , α^1 , α^1 -tetrametilxilenodisocianato (TMXDI), (c) un componente funcional capaz de formar sales en solución acuosa y, (d) opcionalmente, un agente de extensión de cadena." Las películas adhesivas de esta composición tienen un poder de recuperación reducido y una resistencia al calor mala en vista de la estructura asimétrica y el impedimento estérico de grupos isocianato del TMXDI, lo que evita la formación de enlaces de urea-hidrógeno fuertes intercatenarios en los segmentos duros del polímero. 35

La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos Nº 2004/0014880 A1 divulga una dispersión acuosa de poliuretano para la unión adhesiva en laminaciones en húmedo y en seco que se ha afirmado que tiene una capacidad de recubrimiento, una fuerza adhesiva y una resistencia al calor superiores. La dispersión contiene una cantidad sustancial de disolvente orgánico: metiletilcetona (MEK). 40

La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos Nº 2003/0220463 A1 divulga un procedimiento para fabricar una dispersión de poliuretano que está exenta de disolventes orgánicos tales como N-metilpirrolidona (NMP). No obstante, la composición está limitada a un prepolímero que tiene una concentración reducida de especies libres de diisocianato, tal como metileno-bis(4-fenilisocianato) (4,4'-MDI). El proceso para producir dicho prepolímero con poco diisocianato libre es complicado (tal como se divulga en la patente de Estados Unidos 5.703.193). Dicho procesamiento también requiere una destilación de recorrido corto del diisocianato libre y, por lo tanto, no es económica en la producción del prepolímero para fabricar una dispersión de poliuretano. 45

La patente de Estados Unidos Nº 4.387.181 divulga una dispersión acuosa de poliuretano estable que contiene N-metilpirrolidona (NMP), preparada por reacción de prepolímero terminado en isocianato, bloqueado con oxima, que contiene grupos carboxílicos y poliamina. El prepolímero se fabrica por reacción de diisocianatos aromáticos, tales como 4,4'-difenilmetanodisocianato (MDI) o toluenodisocianato (TDI), con polieter- o poliéster-polioles y un ácido alcanoico dihidroxílico. Los grupos isocianato bloqueados con oxima son capaces de reaccionar con poliaminas a 60 a 80 °C en un periodo de 6 a 18 horas. La dispersión es estable en almacenamiento y la película formada a partir de la dispersión tiene buenas propiedades de tracción. Sin embargo, esta dispersión tiene todavía disolvente orgánico 55

presente y la necesidad de un periodo de curado prolongado es inadecuada para la unión al tejido y la laminación en la práctica.

5 La patente de Estados Unidos N° 5.563.208 describe un procedimiento de la acetona para preparar una dispersión acuosa de poliuretano esencialmente exenta de disolventes que comprende prepolímeros de uretano con grupos isocianato bloqueados y poliaminas dentro del intervalo de peso molecular de 60 a 400 en una relación molar de grupos isocianato bloqueados con respecto a grupos amino primarios y/o secundarios de 1:0,9 a 1:1,5. Esta dispersión es estable en almacenamiento a temperatura ambiente y proporciona un aglutinante resistente al calor en el recubrimiento. Requiere un periodo de curado largo (hasta 30 minutos), lo que aún no es adecuado para la unión y la adhesión al tejido. Además, el procedimiento de la acetona requiere una etapa de destilación adicional para eliminar la acetona de la dispersión, lo que hace este procedimiento menos económico.

10 La patente de Estados Unidos N° 6.586.523 describe un procedimiento de acetona para preparar una dispersión de poliuretano autorreticulable para agentes de ensimaje que comprende un prepolímero con grupos isocianato parcialmente bloqueados y parcialmente extendidos, y un exceso de compuestos polifuncionales que tienen pesos moleculares de 32 a 500 con grupos amino y/o hidroxilo primarios o secundarios. Esta composición en dispersión reduce el periodo de curado en algunos grados, pero todavía tiene deficiencias debido a que se requiere una etapa de destilación adicional para eliminar la acetona.

20 La patente de Estados Unidos N° 6.555.613 describe una dispersión acuosa exenta de disolventes de un poliuretano reactivo que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 800 a 14,000, un grado de ramificación de 0,0 a 3,0 mol/kg y una funcionalidad isocianato de 2,0 a 6,0 por mol. El poliuretano se fabrica a partir de poliesterpoliol, un poliisocianato y aducto de poliisocianato, con la incorporación de polioliol de bajo peso molecular y unidades formadoras de aniones con la neutralización en las cadenas poliméricas y con grupos isocianato bloqueados capaces de llevar a cabo reacciones posteriores de reticulación. El resultado de dicha dispersión es un material de recubrimiento que es duro, brillante y elástico, pero dicho material de recubrimiento no tiene las características elastoméricas y las propiedades de estiramiento/recuperación requeridas para un adhesivo que se va a usar con tejidos extensibles.

Por lo tanto, sería deseable proporcionar una dispersión acuosa de poliuretano mejorada, que supere una o más de las deficiencias de la técnica anterior.

SUMARIO DE LA INVENCION

30 La invención está definida en y mediante las reivindicaciones adjuntas. La invención puede comprender en un primer aspecto un prepolímero para su uso en una dispersión acuosa de poliuretano que comprende

al menos un componente polieter- (incluidos copoliéteres), policarbonato- o poliester-polioliol que tiene un peso molecular promedio en número de 600 a 3.500, por ejemplo, un poli(tetrametileneter)glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.400 a 2.400;

35 un poliisocianato, que es una mezcla de isómeros 4,4'- y 2,4'-metilenbis(fenil-isocianato) (MDI), en el que la relación de isómeros 4,4'-MDI con respecto 2,4'-MDI varía de 65:35 a 35:65; y

al menos un compuesto de diol con: (i) grupos hidroxilo capaces de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b), y (ii) al menos un grupo de ácido carboxílico capaz de formar una sal después de neutralización, en el que dicho al menos un grupo de ácido carboxílico es incapaz de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b).

40 La invención puede comprender en otro aspecto un procedimiento para fabricar un prepolímero para su uso en una dispersión acuosa de poliuretano, en el que el propolímero comprende:

al menos un componente polieter- (incluidos copoliéteres), policarbonato- o poliester-polioliol que tiene un peso molecular promedio en número de 600 a 3.500, preferentemente un poli(tetrametileneter)glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 600 a 3.500;

45 un poliisocianato, que es una mezcla de isómeros 4,4'- y 2,4-etilenbis(fenil-isocianato) (MDI), en el que la relación de isómeros 4,4'-MDI con respecto 2,4'-MDI varía de 65:35 a 35:65; y

50 al menos un compuesto de diol con: (i) grupos hidroxilo capaces de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b), y (ii) al menos un grupo de ácido carboxílico capaz de formar una sal después de neutralización, en el que el al menos un grupo de ácido carboxílico es incapaz de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b) y el procedimiento comprende combinar a), b) y c) en un sistema sustancialmente exento de disolventes.

La invención puede comprender, en otro aspecto, una dispersión acuosa de poliuretano que comprende un prepolímero que comprende los componentes a), b) y c), siendo la dispersión acuosa de poliuretano un sistema sustancialmente exento de disolventes que además comprende:

al menos un agente neutralizante para formar una sal iónica con el componente c);

al menos un compuesto de dialquilamina monofuncional como agente de bloqueo para grupos isocianato;

opcionalmente, al menos un componente de extensión de cadena de diamina, y

5 opcionalmente, al menos un componente polimérico que tiene un peso molecular superior a 500, con al menos tres o más grupos primarios y/o secundarios por mol del polímero.

La invención puede comprender en otro aspecto un procedimiento para fabricar una dispersión acuosa de poliuretano, en el que la dispersión acuosa de poliuretano comprende: el prepolímero en el que la dispersión acuosa de poliuretano es un sistema sustancialmente exento de disolventes que además comprende:

al menos un agente neutralizante para formar una sal iónica con el componente c);

10 al menos un compuesto de dialquilamina monofuncional como agente de bloqueo para grupos isocianato;

y en el que el procedimiento comprende dispersar el prepolímero en un medio acuoso, en el que se añade el al menos un agente neutralizante a bien el prepolímero o bien el medio acuoso antes de dispersar el prepolímero en el medio acuoso y se añade el al menos un agente de bloqueo al medio acuoso bien durante o bien después de dispersar el prepolímero en el medio acuoso.

15 Cuando se recubre con la dispersión acuosa un papel de liberación y esta se convierte en un artículo conformado, el componente de dialquilamina e) se selecciona de modo que (i) los grupos isocianato bloqueados sean esencialmente estables tanto en el procedimiento de recubrimiento como en el de secado, así como en condiciones ambientales de almacenamiento, mientras que, simultáneamente, (ii) la película adhesiva que contiene los grupos isocianato bloqueados sea capaz de activarse con calor y/o presión para lograr la unión al tejido y la laminación.

20 La invención puede comprender en otro aspecto un artículo conformado derivado de la dispersión acuosa de poliuretano sustancialmente exenta de disolventes. La invención también puede comprender una prenda de vestir que comprende el artículo conformado. La invención también puede comprender el artículo que comprende el al menos un artículo conformado y un sustrato al que se aplica dicho artículo conformado. La invención comprende también un artículo, comprendiendo el artículo un sustrato recubierto con la dispersión acuosa. La invención también
25 comprende artículos moldeados que comprenden artículos conformados. La invención comprende artículos moldeados que comprenden sustratos recubiertos con la dispersión acuosa de poliuretano. La invención también comprende prendas de vestir fabricadas a partir de los artículos mencionados anteriormente.

La invención puede comprender en otro aspecto un artículo que comprende el artículo conformado y un sustrato, en el que el artículo conformado y el sustrato se unen para formar un laminado con el que el coeficiente de fricción del
30 laminado elástico es superior al del sustrato solo. Otro aspecto de la invención es un artículo que comprende un artículo conformado y un sustrato, en el que el módulo del artículo conformado varía a lo largo de la longitud, o alternativamente de la anchura, del artículo.

La invención también puede comprender un artículo conformado que puede tener las propiedades siguientes: deformación permanente después de alargamiento del 0 al 10 %, por ejemplo del 0 al 5 %, típicamente de
35 aproximadamente 0 a aproximadamente 3 %, alargamiento de aproximadamente 400 a aproximadamente 800 % y tenacidad de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 MPa. La invención puede comprender también laminados preparados a partir de artículos y sustratos que pueden tener las propiedades siguientes: resistencia al pelado después de 50 lavados en la que al menos el 50 % de la resistencia se mantiene igual que antes de los lavados, permeabilidad al aire de al menos 0 a $2,3 \times 10^{-4}$ m³/s (0 a 0,5 cfm) y permeabilidad al vapor húmedo de al menos 0 a
40 300 g/m² durante 24 h.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La presente invención se describirá en la descripción detallada siguiente con referencia a los dibujos siguientes:

FIG. 1 es un diagrama de flujo que muestra etapas de procesamiento que pueden usarse para aplicar dispersiones o películas según la invención usando un procedimiento de dispersión;

45 FIG. 2 es un diagrama de flujo que muestra etapas de procesamiento que pueden usarse para aplicar dispersiones o películas según la invención usando un procedimiento de inmersión;

FIG. 3 es un diagrama de flujo que muestra etapas de procesamiento que pueden usarse para aplicar dispersiones o películas según la invención usando un procedimiento de unión o pulverización;

50 FIG. 4 es un diagrama esquemático de un procedimiento usando una máquina de laminación de lecho plano para formar un artículo laminado;

FIG. 5 es una vista en sección transversal que muestra la aplicación de dispersiones o películas según la invención

sobre sustratos usando un procedimiento de dispersión;

FIG. 6 es una vista en sección transversal que muestra la aplicación de dispersiones o películas según la invención sobre sustratos usando un procedimiento de inmersión;

5 FIG. 7 es una vista en sección transversal que muestra la aplicación de dispersiones o películas según la invención sobre sustratos usando un procedimiento de unción o pulverización;

FIG. 8 es una ilustración de la hoja de un cuchillo que puede usarse para distribuir dispersiones o películas según la invención;

FIG. 9 es una vista en despiece de una porción de la hoja de un cuchillo de la FIG. 8;

10 FIG. 10 es una vista frontal de un sujetador para mujeres que incorpora dispersiones o artículos conformados según la invención;

FIG. 11 es una vista en sección transversal a lo largo de la línea 11 - 11 de la FIG. 10 que muestra una copa de sujetador;

FIG. 12 es una vista en despiece tomada a partir de la FIG. 11 que muestra la copa del sujetador y la interfaz de la película en la región periférica que rodea la copa;

15 FIG. 13 es una vista frontal de una media para mujeres que incorpora dispersiones o artículos conformados según la invención;

FIG. 14 es un diagrama de flujo que muestra las etapas de procesamiento que pueden usarse para fabricar un artículo extensible según una realización de la invención;

20 FIG. 15 es un diagrama de flujo que muestra las etapas de procesamiento que pueden usarse para fabricar un artículo extensible según una realización de la invención; y

FIG. 16 es una vista en sección transversal que muestra un tejido de sustrato rebordeado usando un adhesivo y un miembro extensible según una realización de la invención.

FIG. 17 es una vista superior que muestra un tejido de sustrato combinado con una cintra adhesiva y un adhesivo adicional según una realización de la invención.

25 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Las dispersiones acuosas de poliuretano que entran dentro del ámbito de la presente invención se proporcionan a partir de prepolímeros de uretano particulares, que también forman un aspecto de la presente invención.

30 Los prepolímeros de uretano, o glicoles con funda, pueden conceptualizarse como el producto de reacción de un polioliol, un polisocianato y un compuesto capaz de formar sales con la neutralización, antes de que el polímero se disperse en agua y se extienda su cadena. Dichos prepolímeros pueden fabricarse típicamente en una o más etapas, con o sin disolventes. Dependiendo de si el prepolímero se disuelve en un disolvente menos volátil (tal como MEK o NMP) que permanecerá en la dispersión, se disuelve en un disolvente volátil tal como acetona, que puede eliminarse posteriormente, o se dispersa en agua sin ningún disolvente, el procedimiento de dispersión puede clasificarse en la práctica como el procedimiento del disolvente, procedimiento de la acetona o el procedimiento de mezclado de prepolímeros. El procedimiento de mezclado de prepolímeros tiene ventajas medioambientales y económicas y, por lo tanto, es preferente como procedimiento base para fabricar las dispersiones acuosas exentas de disolventes en la presente invención.

40 En el procedimiento de mezclado de prepolímeros es importante que la viscosidad del prepolímero sea, de forma adecuada, lo suficientemente baja, sin dilución mediante un disolvente, para transportarlo y dispersarlo en agua. La presente invención, en una realización, se refiere a dispersiones de poliuretano derivadas de dicho prepolímero que cumple este requerimiento de viscosidad y no tiene ningún disolvente orgánico en el prepolímero o en la dispersión. Según la invención, el prepolímero es el producto de reacción de un polioliol a), un diisocianato b) y un compuesto de diol c).

45 La presente invención, en una realización, puede proporcionar dispersiones acuosas de poliuretano estables, exentas de disolventes, novedosas, que pueden procesarse y aplicarse directamente como materiales adhesivos (es decir, sin la necesidad de ningún material adhesivo adicional) para el recubrimiento de, la unión a, y la laminación en, sustratos, mediante técnicas convencionales. Las dispersiones acuosas de poliuretano que entran dentro del ámbito de la presente invención pueden proporcionarse con: esencialmente ninguna emisión de materiales orgánicos volátiles; un tiempo de curado en producción aceptable y una fuerza de adhesión, resistencia al calor y propiedades de estiramiento/recuperación en productos acabados y en aplicaciones prácticas buenas.

50 La presente invención, en una realización adicional, puede proporcionar artículos conformados que pueden o no

5 pueden ser adhesivos que pueden usarse para recubrir un papel de liberación, con lo que las dispersiones acuosas de la invención pueden usarse para la unión a, o la laminación en, sustratos, incluidos tejidos textiles. La adhesión puede activarse aplicando calor y/o presión al sustrato y a la película adhesiva con un tiempo de residencia inferior a un minuto, por ejemplo de 15 segundos a 60 segundos. Los artículos unidos de este modo tienen propiedades de estiramiento/recuperación buenas y se espera que sean duraderos en ciclos de uso y lavado normales.

Como se usa en el presente documento, el término "dispersión" se refiere a un sistema en el que la fase dispersa consiste en partículas finamente divididas y la fase continua puede ser un líquido, un sólido o un gas.

10 Como se usa en el presente documento, la expresión "dispersión acuosa de poliuretano" se refiere a una composición que contiene al menos un polímero o prepolímero de poliuretano o poliuretano-urea (tal como el prepolímero de poliuretano descrito en el presente documento) que se ha dispersado en un medio acuoso, tal como agua, incluida agua desionizada. La expresión se refiere también a una composición de este tipo que se ha sometido a secado, por ejemplo, en la formación de un artículo conformado.

15 Como se usa en el presente documento, el término "disolvente", a menos que se indique lo contrario, se refiere a un medio no acuoso, incluyendo el medio no acuoso disolventes orgánicos, incluidos disolventes orgánicos volátiles (tales como acetona) y disolventes orgánicos algo menos volátiles (tales como MEK o NMP).

Como se usa en el presente documento, la expresión "exento de disolventes" o "sistema exento de disolventes" se refiere a una composición o dispersión en la que la masa de la composición o los componentes dispersados no se han disuelto o dispersado en un disolvente.

20 Como se usa en el presente documento, la expresión "artículo conformado" puede referirse a uno de una serie de objetos que incluyen, por ejemplo, película, cinta, puntos, redes, tiras, perla y espuma. Una película puede describir un material en lámina de cualquier forma. Una cinta puede describir una película en forma de tira estrecha. Una película puede estar en forma de una cinta. Como se usa en el presente documento, la expresión "artículo conformado" se refiere a una capa que comprende una dispersión acuosa de poliuretano (tal como la dispersión acuosa de poliuretano que contiene el prepolímero de poliuretano descrito en el presente documento) que puede aplicarse directamente a un sustrato o papel de liberación, que puede usarse para su adhesión y/o para formar un artículo rígido o elástico

30 Como se usa en el presente documento, el término "artículo" se refiere a un artículo que comprende una dispersión o artículo conformado y un sustrato, por ejemplo un tejido textil, que puede o no puede tener al menos una propiedad elástica, en parte, debido a la aplicación de una dispersión o artículo conformado como se describe en el presente documento.

35 Como se usa en el presente documento, la expresión "tejido textil" se refiere a un material de punto, tejido o no tejido. El tejido de punto puede ser un tejido de punto plano, un tejido de punto circular, un tejido de punto con urdimbre, un tejido elástico estrecho y un tejido de encaje. El material tejido puede ser de cualquier construcción, por ejemplo satén, sarga, tejido plano, tejido de Oxford, tejido de cesta y tejido elástico estrecho. El material no tejido puede ser redes de fibras obtenidas por pulverización de polímero fundido, hiladas, húmedas, de pilas a base de fibras cardadas.

40 Como se usa en el presente documento, el término "sustrato" se refiere a cualquier material al que puede unirse un artículo conformado o al que puede aplicarse la dispersión acuosa de poliuretano. Un sustrato puede ser sustancialmente unidimensional como es una fibra, bidimensional como en una lámina plana o un artículo tridimensional o una lámina abollada. Una lámina plana, por ejemplo, puede comprender tejido textil, papel, artículo flocado y red. Un artículo tridimensional, por ejemplo, puede comprender cuero y espuma. Otros sustratos pueden comprender madera, papel, plástico, metal y materiales compuestos tales como hormigón, asfalto, suelos de gimnasio y copos de plástico.

45 Como se usa en el presente documento, la expresión "hilo duro" se refiere a un hilo que es sustancialmente no elástico.

Como se usa en el presente documento, la expresión artículo "moldeado" se refiere a un procedimiento en el que la forma de un artículo o artículo conformado se modifica en respuesta a la aplicación de calor y/o presión.

Como se usa en el presente documento, la expresión "derivado de" se refiere a formar una sustancia a partir de otro objeto. Por ejemplo, un artículo conformado puede derivarse a partir de una dispersión que puede secarse.

50 Como se usa en el presente documento, el término módulo se refiere a una relación de la tensión sobre un artículo expresada en fuerza por unidad de densidad lineal o de área.

Los componentes de polioliol a), adecuados como material de partida para preparar prepolímeros de uretano según la invención, son polieterglicoles, policarbonatoglicoles y poliesteriglicoles de peso molecular promedio en número de 600 a 3.500.

5 Los ejemplos de polieterglicoles que pueden usarse incluyen los glicoles con dos o más grupos hidroxilo, generados a partir de la polimerización y/o copolimerización con apertura de anillo de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de trimetileno, tetrahidrofurano y 3-metiltetrahidrofurano, o a partir de la polimerización por condensación de un alcohol polihidroxílico, preferentemente un diol o mezclas de dioles, con menos de 12 átomos de carbono en cada molécula, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Es preferente un polieterpoliol bifuncional lineal y es particularmente preferente en la presente invención un poli(tetrametileneter)glycol de peso molecular de 1.700 a 2.100, tal como Terathane®1800 (Invista) con una funcionalidad de 2.

10 Los ejemplos de poliesterpolioles que pueden usarse incluyen los esterglicoles con dos o más grupos hidroxilo, producidos mediante polimerización por condensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y polioles, o sus mezclas, de pesos moleculares bajos con no más de 12 átomos de carbono en cada molécula. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados son ácido malónico, ácido succínico, ácido glutámico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodicarboxílico y ácido dodecanodicarboxílico. Los ejemplos de polioles adecuados para preparar los poliesterpolioles son etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Es preferente un poliesterpoliol bifuncional lineal con una temperatura de fusión de 5 °C a 50 °C.

20 Los ejemplos de policarbonatopolioles que pueden usarse incluyen los carbonatoglicoles con dos o más grupos hidroxilo, producidos mediante polimerización por condensación de fosgeno, éster de ácido clorofórmico, carbonato de dialquilo o carbonato de dialilo y polioles alifáticos, o sus mezclas, de pesos moleculares bajos con no más de 12 átomos de carbono en cada molécula. Los ejemplos de polioles adecuados para preparar los policarbonatopolioles son dietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 3-etil-1,5-pentanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Es preferente un policarbonatopoliol bifuncional lineal con una temperatura de fusión de 5 °C a 50 °C.

25 El componente de poliisocianato b), adecuado como otro material de partida para fabricar prepolímeros de uretano según la invención, puede ser una mezcla de isómeros de difenilmetanodiisocianato (MDI) que contiene 4,4'-metilbis(fenilisocianato) y 2,4'-metilbis(fenilisocianato) en el intervalo de relaciones de isómeros 4,4'-MDI con respecto a 2,4'-MDI de entre 65:35 a 35:65, preferentemente en el intervalo de 55:45 a 45:55 y más preferentemente de 50:50. Los ejemplos de componentes de poliisocianato adecuados incluyen Mondur® ML (Bayer), Lupranate® MI (BASF) e Isonate® 50 O,P' (Dow Chemical).

30 Los compuestos de diol c), adecuados como materiales de partida para preparar prepolímeros de poliuretano según la invención incluyen al menos un compuesto de diol con: (i) dos grupos hidroxilo capaces de reaccionar con los poliisocianatos b); y (ii) al menos un grupo de ácido carboxílico capaz de formar sales con la neutralización e incapaz de reaccionar con los poliisocianatos b). Los ejemplos típicos de compuestos de diol c) que tiene un grupo de ácido carboxílico incluyen ácido 2,2-dimetilolpropiónico (DMPA), ácido 2,2-dimetilolbutanoico, ácido 2,2-dimetilolvalérico y caprolactonas iniciadas con DMPA tales como CAPA® HC 1060 (Solvay). El DMPA es preferente en la presente invención.

40 El prepolímero puede prepararse mezclando los materiales de partida a), b) y c) conjuntamente en una etapa y haciéndolos reaccionar a 50 °C a 100 °C durante un periodo adecuado hasta que todos los grupos hidroxilo se haya consumido esencialmente y se haya logrado un % de NCO deseado del grupo isocianato. Alternativamente, este prepolímero puede fabricarse en dos etapas, haciendo reaccionar en primer lugar el material de partida a) con b) en exceso y, a continuación, haciéndolos reaccionar con el componente c) hasta que se logre el % de NCO del prepolímero deseado. Por ejemplo, el % de NCO puede variar de 1,3 a 6,5, tal como de 1,8 a 2,6. De forma significativa, no se añaden disolventes orgánicos a, o se mezclan con, los materiales de partida antes, durante o después de la reacción. Opcionalmente, puede usarse un catalizador para facilitar la formación de prepolímero.

En una realización de la presente invención, el prepolímero comprende los componentes a), b) y c), que se combinan conjuntamente y se proporcionan en los intervalos de porcentajes en peso siguientes, en base al peso total del prepolímero:

- 50 del 34 % al 89 % de componente a);
del 59 % al 10 % de componente b); y
del 7,0 % al 1,0 % de componente c);

En otra realización de la presente invención, el prepolímero comprende polieterglicol Terathane®1800 como componente a), diisocianato Mondur® ML como componente b) y ácido 2,2-dimetilolpropiónico (DMPA) como componente c). Dentro de dichas realizaciones, estos componentes pueden estar presentes, por ejemplo en los intervalos siguientes de porcentajes en peso, en base al peso total del prepolímero:

- a) polieterglicol Terathane® 1800: del 61 % al 80 %;

- b) diiocianato Mondur® ML: del 35 % al 18 % y
 c) ácido 2,2-dimetilpropiónico (DMPA): del 4,0 % al 2,0 %.

El prepolímero preparado a partir de los componentes a), b) y c) debería tener una viscosidad aparente (sin ningún disolvente presente) inferior a 600 Pa·s (6.000 poises), tal como inferior a 450 Pa·s (4.500 poises), medida mediante el procedimiento de caída de bola a 40 °C. El prepolímero, que contiene grupos de ácido carboxílico a lo largo de las cadenas poliméricas, puede dispersarse con un aparato de dispersión de alta velocidad en un medio de agua desionizada que comprende: al menos un agente neutralizante d), para formar una sal iónica con el ácido; al menos un agente tensioactivo (dispersante o tensioactivo iónico y/o no iónico); y, opcionalmente, al menos un componente de extensión de cadena de diamina f). Alternativamente, el agente neutralizante puede mezclarse con el prepolímero antes de dispersarlo en el medio acuoso. Puede añadirse al menos un agente antiespumante y/o desespumante y preferentemente al menos un modificador reológico al medio acuoso antes, durante o después de que se haya dispersado el prepolímero.

Los ejemplos de agentes neutralizantes d) adecuados para convertir los grupos de ácidos en grupos de sales incluyen: aminas terciarias (tales como trietilamina, N,N-dietilmetilamina, N-metilmorfolina, N,N-diisopropiletilamina y trietanolamina) e hidróxidos de metales alcalinos (tales como hidróxidos de litio, sodio y potasio). También pueden usarse aminas primarias y/o secundarias como el agente neutralizante para los grupos de ácido. Los grados de neutralización se encuentran generalmente entre el 60 % y el 140 %, por ejemplo en el intervalo del 80 % al 120 % de los grupos de ácidos.

Los ejemplos de extendedores de cadena f) de diamina incluyen: 1,2-etilendiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,2-propanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,2-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 4,4'-metilbis(ciclohexilamina), isoforondiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, meta-tetrametilxilenodiamina, y Jeffamine® (Texaco) de peso molecular inferior a 500.

Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen: dispersantes o tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos tales como dodecilsulfato de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio, nonilfenoles etoxilados y bromuro de laurilpiridinio.

Los ejemplos de agentes antiespumantes o desespumantes o de control de espuma incluyen: aditivo 65 y aditivo 62 (aditivos a base de silicona de Dow Corning), FoamStar® I 300 (un desespumante a base de aceite mineral exento de silicona de Cognis) y Surfynol™ DF 110L (un tensioactivo no iónico de glicol acetilénico de peso molecular alto de Air Products & Chemicals).

Los ejemplos de modificadores reológicos adecuados incluyen: uretanos etoxilados modificados hidrofóbicamente (HEUR), emulsiones hinchables alcalinas modificadas hidrofóbicamente (HASE) e hidroxietilcelulosa modificada hidrofóbicamente (HMHEC).

Al menos un compuesto de dialquilamina monofuncional e), como el agente de bloqueo para grupos isocianato, se añade al medio acuoso durante o después de que se haya dispersado el prepolímero. Por ejemplo, el agente de bloqueo puede añadirse a la mezcla acuosa inmediatamente después de que se haya dispersado el prepolímero. Opcionalmente, se añade al menos un componente polimérico g) (MW > aproximadamente 500), con al menos tres o más grupos amino primarios y/o secundarios por mol del polímero, al medio acuoso después de que se haya dispersado el polímero y se haya añadido el agente de bloqueo.

Los ejemplos de agentes de bloqueo de dialquilamina monofuncionales e) incluyen: N,N-dietilamina, N-etil-N-propilamina, N,N-diisopropilamina, N-terc-butil-N-metilamina, N-terc-butil-N-bencilamina, N,N-diciclohexilamina, N-etil-N-isopropilamina, N-terc-butil-N-isopropilamina, N-isopropil-N-ciclohexilamina, N-etil-N-ciclohexilamina, N,N-dietanolamina y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. La relación molar del agente de bloqueo de amina con respecto a los grupos isocianato del prepolímero antes de su dispersión en agua debería variar, generalmente, de 0,05 a 0,50, por ejemplo de 0,20 a 0,40. Pueden usarse catalizadores para las reacciones de desbloqueo.

Los ejemplos del componente polimérico g) adecuados incluyen: dendrímeros de polietilenimina, poli(vinilamina), poli(alilamina) y poli(amidoamina).

Otros aditivos que pueden estar opcionalmente incluidos en la dispersión acuosa o en el prepolímero incluyen: antioxidantes, estabilizantes UV, colorantes, pigmentos, agentes reticulantes, materiales de cambio de fase (por ejemplo, Outlast®, disponible comercialmente de Outlast Technologies, Boulder, Colorado, Estados Unidos), antimicrobianos, minerales (por ejemplo, cobre), aditivos de bienestar microencapsulados (por ejemplo, aloe vera, gel de vitamina E, aloe vera, alga marrón, nicotina, cafeína, fragancias o aromas), nanopartículas (por ejemplo, sílice o carbono), carbonato de calcio, materiales ignífugos, aditivos antiadherencia, aditivos resistentes a la degradación con cloro, vitaminas, medicinas, fragancias, aditivos electroconductores y/o agentes coadyuvantes de tintes (por ejemplo, Methacrol®, disponible comercialmente de E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware, Estados Unidos). Otros aditivos que pueden añadirse al prepolímero o a la dispersión acuosa comprenden promotores de la adhesión, agentes antiestáticos, agentes anticráteres, agentes antideslizantes, abrillantadores ópticos, agentes de coalescencia, aditivos electroconductores, aditivos luminiscentes, agentes de flujo y niveladores, estabilizantes de

congelación-descongelación, lubricantes, cargas orgánicas e inorgánicas, conservantes, agentes de texturización, aditivos termocrómicos, repelentes de insectos y agentes humectantes.

5 Dichos aditivos opcionales pueden añadirse a la dispersión acuosa antes, durante o durante de que se haya dispersado el prepolímero, si el procedimiento lo permite. No se añade ningún disolvente orgánico a la dispersión acuosa en ningún momento.

10 Las dispersiones acuosas de poliuretano que entran dentro del ámbito de la presente invención debería esperarse que tuvieran un contenido en sólidos del 10 % al 50 % en peso, por ejemplo del 30 % al 45 % en peso. La viscosidad de las dispersiones acuosas de poliuretano que entran dentro del ámbito de la presente invención pueden variar en un intervalo amplio desde 0,01 Pa·s (10 centipoises) a 100 Pa·s (100.000 centipoises) dependiendo del procesamiento y los requerimientos de aplicación. Por ejemplo, en una realización, la viscosidad está en el intervalo de 0,5 Pa·s (500 centipoises) a 30 Pa·s (30.000 centipoises). La viscosidad puede variarse usando una cantidad apropiada de agente espesante, tal como del 0 al 2,0 % en peso, en base al peso total de la dispersión acuosa.

15 Las dispersiones acuosas de poliuretano exentas de disolventes de la presente invención son particularmente adecuadas para artículos conformados adhesivos que pueden usarse para fines de unión al, laminación en, y adhesión al tejido cuando son aplicados con calor y presión durante un periodo de tiempo relativamente corto. Las presiones pueden variar, por ejemplo, de aproximadamente la presión atmosférica a aproximadamente 60 psi (413,7 kPa) y los periodos pueden variar de menos de aproximadamente un segundo a aproximadamente 30 minutos según el procedimiento de unión usado.

20 Dichos artículos conformados pueden fabricarse recubriendo con la dispersión el papel de liberación y secándola para eliminar el agua a temperaturas inferiores a aproximadamente 100 °C mediante procedimientos disponibles comercialmente para formar una película sobre el papel. Las láminas de películas formadas pueden cortarse en tiras de la anchura deseada y enrollarse en bobinas para su uso posterior en aplicaciones para formar artículos extensibles, por ejemplo tejidos textiles. Los ejemplos de dichas aplicaciones incluyen: construcciones de prendas de vestir sin suturas y sin costuras; sellado y refuerzo de costuras; unión de etiquetas y parches a prendas de vestir y mejoras de estiramiento/recuperación localizadas. La unión mediante adhesión puede desarrollarse en el intervalo de temperatura de 100 °C a 200 °C, tal como de 130 °C a 200 °C, por ejemplo de 140 °C a 180 °C, en un periodo de 0,1 segundos a varios minutos, por ejemplo menos de aproximadamente un minuto. Las máquinas de unión típicas son Sew Free (disponible comercialmente de SewSystems en Leicester, Reino Unido), máquina de desbarbado Macpi (disponible comercialmente del grupo Macpi en Brescia, Italia), máquina de soldar con aire caliente Framis (disponible comercialmente de Framis Italia, s. p.a. en Milán, Italia). Esta unión se espera que sea fuerte y duradera cuando se expone repetidamente a uso, lavado y estiramiento en una prenda de vestir de tejido textil.

El recubrimiento, la dispersión o el artículo moldeado puede pigmentarse o colorearse y también puede usarse como un elemento de diseño a ese respecto.

35 Además, los artículos con películas o dispersiones laminadas pueden moldearse. Por ejemplo, el tejido puede moldearse en condiciones apropiadas para el hilo duro del tejido. También puede ser posible el moldeo a una temperatura que moldeará el artículo moldeado o la dispersión, pero inferior a las temperaturas adecuadas para moldear el hilo duro.

40 La laminación puede llevarse a cabo para asegurar el artículo conformado a un tejido usando cualquier procedimiento en el que el calor se aplica a la superficie laminada. Los procedimientos de aplicación de calor incluyen, por ejemplo, por ultrasonidos, aplicación directa de calor, aplicación indirecta de calor y microondas. Dicha laminación directa puede proporcionar una ventaja con respecto a otros procedimientos usados en la técnica en que el artículo moldeado puede no solo unirse al sustrato mediante interacción mecánica sino también mediante un enlace químico. Por ejemplo, si el sustrato tiene cualesquiera grupos funcionales de hidrógeno reactivo, dichos grupos pueden reaccionar con los grupos isocianato e hidroxilo presentes en la dispersión o el artículo conformado, proporcionando de este modo un enlace químico entre el sustrato y la dispersión o el artículo conformado. Dicho enlace químico de la dispersión o artículo conformado al sustrato puede dar un enlace mucho más fuerte. Dicha unión puede tener lugar en artículos conformados secos que se curan sobre un sustrato o en dispersiones húmedas que se secan y se curan en una etapa. Los materiales sin un hidrógeno activo incluyen tejidos de polipropileno y cualquiera con una superficie a base de un fluropolímero o una silicona. Los materiales con un hidrógeno activo incluyen, por ejemplo, nailon, algodón, poliéster, lana, seda, materiales celulósicos, acetatos, metales y acrílicos. Adicionalmente, los artículos tratados con ácido, plasma u otra forma de grabado pueden tener hidrógenos activos para la adhesión. Las moléculas secas también pueden tener hidrógenos activos para la unión.

55 Los procedimientos y medios para aplicar dispersiones y artículos conformados que entran dentro del ámbito de la presente invención sobre un artículo incluyen, pero sin limitación: recubrimiento con rodillo (incluido recubrimiento con rodillo inverso), uso de una herramienta metálica o la hoja de un cuchillo (por ejemplo, vertiendo una dispersión sobre un sustrato y después moldeando la dispersión a un espesor uniforme esparciéndola a lo largo del sustrato usando una herramienta metálica, tal como la hoja de un cuchillo); pulverización (por ejemplo, usando un frasco pulverizador con bomba); inmersión, unción, impresión, estampado e impregnación del artículo. Estos procedimientos pueden usarse para aplicar la dispersión directamente sobre el sustrato sin la necesidad de

5 materiales adhesivos adicionales y puede repetirse si se requieren capas adicionales/más pesadas. Las dispersiones pueden aplicarse a cualesquiera tejidos de punto, tejidos o no tejidos fabricados a partir de materiales sintéticos, naturales o mixtos sintéticos/naturales para fines de recubrimiento, unión, laminación y adhesión. El agua presente en la dispersión puede eliminarse con el secado durante el procesamiento (por ejemplo, mediante secado al aire o usando un horno), dejando la capa de poliuretano precipitado y coalescente sobre los tejidos para formar una unión adhesiva.

10 Puede usarse opcionalmente al menos un coagulante para minimizar la penetración de dispersiones según la invención en un tejido u otro artículo. Los ejemplos de coagulantes que pueden usarse incluyen nitrato de calcio (incluido el tetrahidrato del nitrato de calcio), cloruro de calcio, sulfato de aluminio (hidratado), acetato de magnesio, cloruro de cinc (hidratado) y nitrato de cinc.

15 Un ejemplo de una herramienta que puede usarse para aplicar dispersiones que entran dentro del ámbito de la presente invención es la hoja de un cuchillo mostrada en las FIG. 8 y 9. La hoja de un cuchillo **100**, puede estar hecha de metal o de cualquier otro material adecuado. La hoja de un cuchillo puede tener una anchura **102** y un espesor **104** predeterminados. El espesor puede variar, por ejemplo, de $5,1 \times 10^{-3}$ mm (0,2 mil) a 1,27 mm (50 mil), tal como un espesor de 0,127 mm (5 mil), 0,254 mm (10 mil), 0,381 mm, (15 mil), 0,635 mm (25 mil), 0,762 mm (30 mil) o 1,14mm (45 mil).

20 El espesor de dispersiones y artículos conformados que entran dentro del ámbito de la presente invención puede variar, dependiendo de la aplicación y el procedimiento de aplicación. En el caso de artículos conformados secos, el espesor final puede variar, por ejemplo, de $2,54 \times 10^{-3}$ mm (0,1 mil) a 6,35 mm (250 mil), tal como de $1,27 \times 10^{-2}$ mm (0,5 mil) a aproximadamente 0,635 mm (25 mil), incluido de $2,54 \times 10^{-2}$ mm a 0,152 mm (1 a 6 mil) (un mil = una milésima de pulgada). Para dispersiones acuosas, la cantidad usada puede variar, por ejemplo, de 2,5 g/m² a 6,40 kg/m², tal como de 12,7 a 635 g/m², incluido de 25,4 a 152,4 g/m².

25 Los tipos de láminas y cintas planas que pueden recubrirse con dispersiones y artículos conformados que entran dentro del ámbito de la presente invención incluyen, pero sin limitación: tejidos textiles, incluidos materiales tejidos y de punto, materiales no tejidos, cuero (real o sintético), papel; metal; plástico y material de rejilla.

30 Los artículos finales pueden producirse usando las dispersiones y artículos conformados dentro del ámbito de la presente invención incluyen, pero sin limitación: ropa, que incluye cualquier tipo de prenda de vestir o artículo de vestuario; guantes de punto, tapicería; accesorios para el cabello; sábanas; alfombras y reverso de alfombras; aplicaciones médicas, tales como vendajes extensibles; artículos de cuidado personal, incluidos productos para incontinencia y de higiene femenina y calzado. Los artículos recubiertos con dispersión o cubiertos con película o cinta pueden usarse como artículos de supresión del sonido.

Los tejidos no elásticos laminados en artículos conformados pueden tener propiedades mejoradas de estiramiento y recuperación y propiedades de moldeo mejoradas.

35 Los artículos que comprenden artículos conformados, películas, cintas o dispersión acuosa de poliuretano pueden moldearse. Los artículos pueden fabricarse con múltiples capas de sustrato y artículo conformado, película, cinta o dispersión. Los artículos con múltiples capas también pueden moldearse. Los artículos moldeados y no moldeados pueden tener niveles diferentes de estiramiento y recuperación. Los artículos moldeados pueden comprender una prenda modeladora corporal o de sostén corporal, tal como un sujetador.

40 Los ejemplos de ropa o prendas de vestir pueden producirse usando las dispersiones y artículos conformados dentro del ámbito de la presente invención incluyen, pero sin limitación: ropa interior, sostenes, medias, lencería, bañadores, moldeadores, camisolas, calcetería, ropa de cama, delantales, trajes de buceo, corbatas, batas, trajes espaciales, uniformes, sombreros, cintas sudaderas, cinturones, ropa deportiva, ropa de exterior, ropa impermeable, chaquetas para el frío, pantalones, camisas, vestidos, blusas, corpiños para hombres y para mujeres, jerséis, corsés, chalecos, bragas, calcetines, medias hasta la rodilla, vestidos, blusas, delantales, esmoquin, bisht, abaya, hijab, jilbab, thobe, burka, capa, disfraces, trajes de submarinismo, kilt, kimono, camisetas, togas, ropas de protección, sari, sarong, faldas, polainas, estola, trajes, camisas de fuerza, toga, leotardos, toalla, uniforme, velos, traje de neopreno, prendas de compresión médica, vendajes, forros de trajes, fajas y todos los componentes de los mismos

50 La FIG. 4 es un diagrama representativo de una máquina de laminado de lecho plano. Un rollo de sustrato de tejido **72** se devana y se precalienta en la zona **78**. Un segundo rollo de sustrato de tejido **76** y un rollo de película **74** se devanan y se introducen en las zonas de laminación con calor/presión **80**. Después de calendar, la estructura de emparedado tejido/película/tejido se enfría en la zona de enfriamiento **82**. El rollo **84** representa el laminado tejido/película/tejido enrollado.

55 Los procedimientos para la ejecución y para superar problemas comunes en recubrimientos con rodillo inverso se describen en Walter y col., "Solving common coating flaws in Reverse Roll Coating," AIMCAL Fall Technical Conference (26-29 de octubre, 2003), incorporándose la totalidad de la divulgación al presente documento por referencia.

Las dispersiones y artículos moldeados que entran dentro del ámbito de la presente invención pueden aplicarse en

continuo o selectivamente a un sustrato dado. A este respecto, las FIG. 5-7 muestran, en una vista en sección transversal, ilustraciones esquemáticas de aplicaciones de dispersiones y artículos conformados que entran dentro del ámbito de la presente invención. En estas figuras, los sustratos se representan mediante líneas negras gruesas y las dispersiones y los artículos conformados que entran dentro del ámbito de la presente invención se representan como: (1) dos líneas finas paralelas cuando son aplicados mediante un procedimiento de dispersión (usando una hoja de un cuchillo), tal como se muestra en la FIG. 5; (2) una línea en zigzag superpuesta sobre una línea negra gruesa cuando son aplicados mediante el procedimiento de inmersión, tal como se muestra en la FIG. 6; o (3) una línea en zigzag entre o sobre líneas gruesas negras cuando son aplicados mediante el procedimiento de unción o de pulverización tal como se muestra en la FIG. 7. Los dibujos del lado izquierdo de las figuras, denominados con un número seguido de la letra "a", representan aplicaciones en continuo de dispersiones y artículos conformados que entran dentro del ámbito de la presente invención mientras que los dibujos del lado derecho de las figuras, denominados con un número seguido de la letra "b", representan aplicaciones selectivas o segmentadas de dispersiones y artículos conformados que entran dentro del ámbito de la presente invención. Aunque no se muestra en las FIG. 5-7, también se contempla que las dispersiones y artículos conformados que entran dentro del ámbito de la presente invención pueden aplicarse ambas en continuo y en segmentos en la misma aplicación, por ejemplo, en continuo sobre o entre algunas capas y en segmentos sobre o entre otras capas.

Las FIG. 10-13 muestra ejemplos representativos de prendas de vestir que pueden fabricarse para incorporar dispersiones o artículos conformados que entran dentro de la presente invención.

La FIG. 10 muestra un sujetador **110** que tiene copas de sujetador de tejido **112** formadas dentro de una estructura soporte que incluye una región periférica **114** rodeando las copas **112** y lados que envuelven el cuerpo **116** que terminan en medios de sujeción, tales como un gancho **118** y lazo de unión **120**. El sujetador **110** también incluye cintas para los hombros **122**. El sujetador **110** puede fabricarse para incorporar dispersiones o artículos conformados que entran dentro del ámbito de la presente invención. Dichas dispersiones o artículos conformados pueden proporcionarse para o en cualquier número de ubicaciones en el sujetador, incluidas, pero sin limitación, las cintas de los hombros **122**, la región periférica **114** y los lados que envuelven el cuerpo **116**. Dichas dispersiones o artículos conformados pueden proporcionarse en cualquier sitio en el que se esperaría que estuviera presente una costura para unir uno o más segmentos de material en el sujetador. Tal como se muestra en la FIG. 10, las copas del sujetador **112** y las regiones conformadas geométricas **124** a lo largo de lados que envuelven el cuerpo **116** no tienen película aplicada. Todos los otros componentes de tejido incluyen un artículo conformado o dispersión según la invención. Aunque no se muestra específicamente en la FIG. 10, las copas del sujetador **112** puede moldearse usando dispersiones que entran dentro del ámbito de la presente invención.

La FIG. 11 muestra una vista en sección transversal de una copa de sujetador **112**. La FIG. 12 muestra una vista en despiece del borde de la copa que entra en contacto con la región periférica **114** que rodea la copa. Tal como se muestra en las figuras 11 y 12, la copa del sujetador **112** está formada de tejido al que no se ha aplicado ninguna dispersión o película. La región periférica **114** tiene una película aplicada y, por lo tanto, tiene un espesor superior que el tejido de la copa, que comprende el espesor de la película y el tejido conjuntamente. La región periférica **114** ofrece algo de rigidez y firmeza de soporte de senos, sin la rigidez incómoda proporcionada por un alambre interno.

La FIG. 13 muestra unos calzones de mujer o bragas **130** que puede fabricarse para incorporar dispersiones o artículos conformados que entran dentro del ámbito de la presente invención para adhesión, mejorar la elasticidad y/o mejorar el soporte. Dichas dispersiones o artículos conformados pueden proporcionarse para o sobre cualquier número de ubicaciones sobre calzones o bragas **130**, incluidas, pero sin limitación, la faja **132** y las aberturas para las piernas **134**.

Otro aspecto de la invención es un artículo que puede comprender un adhesivo, un miembro extensible y un sustrato. El adhesivo **150** y el miembro extensible **152** pueden combinarse en una primera etapa y se unen al sustrato **154** en una segunda etapa para formar un artículo extensible **156**, FIG. 14. Alternativamente, el adhesivo **162** y el miembro extensible **162** pueden aplicarse al sustrato **164** en una etapa única para formar un artículo extensible **166**, FIG. 15. En ambas realizaciones puede usarse calor y presión para unir el adhesivo. Los ejemplos del adhesivo pueden incluir cintas adhesivas fabricadas a partir de las dispersiones acuosas de poliuretano mencionadas anteriormente o las mismas dispersiones pueden usarse directamente como un adhesivo. Estos adhesivos pueden o no pueden ser elásticos. Los ejemplos de un miembro extensible pueden incluir hilo o cinta de elastano, hilo o cinta de caucho, tira elástica estrecha tejida, tira elástica de punto. Una realización de la invención es un doblez de un dobladillo en el que el sustrato **200** se dobla y se asegura usando el adhesivo **202** y da soporte para el estiramiento y recuperación mediante el miembro de estiramiento **204**, FIG. 16. El doblez del dobladillo mostrado en la FIG. 16 puede usarse en prendas de vestir, por ejemplo prendas íntimas o bañadores. Los ejemplos de prendas íntimas incluyen ropa interior para hombres y mujeres, sostenes y prendas moldeadoras.

Otro aspecto de la invención es un artículo que comprende el artículo conformado y un sustrato, en el que el artículo conformado y el sustrato se unen para formar un laminado con el que el coeficiente de fricción del laminado elástico es superior al del sustrato solo. Los ejemplos de esto son una faja con un recubrimiento o película que comprende la dispersión acuosa de poliuretano que evita el deslizamiento de la prenda de vestir desde otra prenda de vestir tal como una blusa o camisa, o alternativamente evita el deslizamiento de la faja desde la piel del portador de la prenda de vestir.

Otro aspecto de la invención es un artículo que comprende un artículo conformado y un sustrato, en el que el módulo del artículo conformado varía a lo largo de la longitud, o alternativamente de la anchura, del artículo. Por ejemplo, un sustrato tal como el tejido **302** puede tratarse con dos pies (61 cm) del artículo conformado tal como una cinta adhesiva de una pulgada (2,5 cm) **304**. Puede aplicarse una capa adicional de adhesivo **306** mediante unión de tres segmentos de 2 pulgadas (5 cm) por una pulgada (2,5 cm) a lo largo de la longitud de la cinta adhesiva de una pulgada (2,5 cm) de anchura formando la estructura de material compuesto **300**, FIG. 17.

El artículo conformado, por ejemplo películas de las dispersiones acuosas de poliuretano-urea, pueden tener las propiedades siguientes:

- deformación permanente después de alargamiento del 10 %, por ejemplo del 0 al 5 %, típicamente del 0 al 3 %,
- 10 - alargamiento del 400 al 800 %, y
- tenacidad de 0,5 a 3 MPa.

Los laminados preparados a partir de artículos y sustratos tienen las propiedades siguientes:

- resistencia al pelado después de 50 lavados, manteniéndose al menos el 50 % de la resistencia igual que antes de los lavados,
- 15 - permeabilidad al aire de al menos 0 a $2,3 \times 10^{-4}$ m³/s (0 a 0,5 cfm), y
- permeabilidad al vapor de agua de al menos 0 a 300 g/m² durante 24 h.

Procedimientos analíticos

En los ejemplos siguientes, se usaron los procedimientos analíticos siguientes:

Resistencia al pelado para uniones adhesivas

20 La norma ASTM D903-93, incorporándose la totalidad de la divulgación al presente documento por referencia, se modificó para analizar los tejidos laminados con películas. El tamaño de la muestra usado para el análisis fue de 1 pulgada x 6 pulgadas (2,5 cm x 15 cm). La velocidad de separación fue de 2 pulgadas por minuto (5 centímetros por minuto). Los datos se comunican como libras de fuerza por pulgada de anchura de fuerza (kilogramo por milímetro), tal como se muestra en las tablas 2 y 4.

25 Ensayo de lavado

Se usó el procedimiento de ensayo de AATCC 150-2001, incorporándose la totalidad de la divulgación al presente documento por referencia, para el lavado de copas de sujetador moldeadas. El ciclo de la máquina fue (I) normal/algodón resistente. La temperatura de lavado fue (III) de 41 °C. El procedimiento de secado fue (A)(i) en secadora de algodón resistente a 66 °C durante 30 minutos con un periodo de enfriamiento de 10 minutos.

30 Transporte de vapor húmedo

Se usó la norma ASTM E96-00, incorporándose la totalidad de la divulgación al presente documento por referencia, para analizar las propiedades de transporte de vapor húmedo de los artículos. Los datos se comunican como gramos por metro cuadrado durante un periodo de 24 horas, tal como se muestra en la tabla 7.

Permeabilidad al aire

35 Se usó la norma ASTM D-737, incorporándose la totalidad de la divulgación al presente documento por referencia, para analizar las propiedades de permeabilidad al aire de los artículos. Los datos se comunican como pie cúbico de aire por minuto por pie cuadrado de tejido (cfm, centímetro cúbico de aire por segundo por centímetro cuadrado de tejido (ccs)), tal como se muestra en la tabla 7.

Alargamiento, tenacidad y deformación permanente

40 Las propiedades de alargamiento se midieron en películas usando un analizador de tracción dinámica Instron. El tamaño de la muestra fue de 1 x 3 pulgadas (1,5 cm x 7,6 cm) medido a lo largo de la dimensión larga. La muestra se dispuso con pinzas y se extendió con una velocidad de deformación del 200 % de alargamiento por minuto hasta que se alcanzó el alargamiento máximo. Se midieron la tenacidad y el alargamiento justo antes de que la película se rompiera. De forma similar, el % de deformación permanente se midió extendiendo una muestra de 1 x 3 pulgadas de película (1,5 cm x 7,6 cm) del 0 al 50 % de alargamiento durante cinco ciclos a una velocidad de deformación del 200 % por minuto. El % de deformación permanente se midió después del quinto ciclo.

Ejemplos

Se describirá realizaciones representativas de la presente invención con referencia a los ejemplos siguientes que

ilustran los principios y la práctica de la presente invención. En estos ejemplos: los números de referencia se refieren a elementos mostrados en los diagramas de flujo de las figuras 1-3 y, cuando sea apropiado, las ilustraciones de sección transversal de las figuras 5-7:

5 Terathane® 1800 es un politetrametileneterglicol (PTMEG) lineal con un peso molecular promedio en número de 1.800 (disponible comercialmente de Invista, S. à. r. L., de Wichita, KS y Wilmington, DE);

Pluracol® HP 4000D es un polipropileneterglicol terminado en hidroxilo primario, lineal, con un peso molecular promedio en número de 400 (disponible comercialmente de BASF, Bruxelles, Bélgica);

Mondur® ML es una mezcla de isómeros de difenilmetanodiisocianato (MDI) que contiene el 50-60 % de isómero 2,4'-MDI y el 50-40 % de isómero 4,4'-MDI (disponible comercialmente de Bayer, Baytown, TX, Estados Unidos);

10 Lupranate® MI es una mezcla de isómeros de difenilmetanodiisocianato (MDI) que contiene el 45-55 % de isómero 2,4'-MDI y el 55-45 % de isómero 4,4'-MDI (disponible comercialmente de BASF, Wyandotte, Michigan, Estados Unidos);

Isonate® 125MDR es una mezcla pura de difenilmetanodiisocianato (MDI) que contiene el 98 % de isómero 4,4'-MDI y el 2 % de isómero 2,4'-MDI (comercialmente disponible de Dow Company, Midland, Michigan, Estados Unidos); y

15 DMPA es ácido 2,2-dimetilolpropiónico.

Las muestras de prepolímero siguientes se prepararon con mezclas de isómeros MDI, tales como Lupranate® MI y Mondur®ML, que contiene un nivel elevado de 2,4'-MDI.

Ejemplo 1

20 La preparación de los prepolímeros se realizó en un cabina con guantes con atmósfera de nitrógeno. Una caldera de reacción de vidrio Pyrex® de 2.000 ml, que se había equipado con un agitador accionado por presión de aire, un manto de calefacción y una medición de temperatura con termopar, se cargó con aproximadamente 382,5 gramos de glicol Terathane® 1800 y aproximadamente 12,5 gramos de DMPA. La mezcla se calentó a aproximadamente 50 °C con agitación y después se realizó la adición de aproximadamente 105 gramos de diisocianato Lupranate® MI.

25 Después, la mezcla de reacción se calentó a aproximadamente 90 °C con agitación continua y se mantuvo a aproximadamente 90 °C durante aproximadamente 120 minutos, después de dicho periodo la reacción se había completado, cuando el % de NCO de la mezcla se redujo a un valor estable, que coincidía con el valor calculado (% NCO objetivo de 1,914) del prepolímero con grupos isocianato terminales. La viscosidad del prepolímero se determinó según el procedimiento general de la norma ASTM D1343-69 usando un viscosímetro de caída de bola modelo DV-8 (vendido por Duratech Corp., Waynesboro, VA, Estados Unidos), operado a aproximadamente 40 °C.

30 El contenido total de restos isocianato, en términos del porcentaje en peso de grupos NCO, del prepolímero de glicol con funda se midió mediante el procedimiento de S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Group", 3ª edición, Wiley & Sons, Nueva York, páginas 559-561 (1963), incorporándose la totalidad de la divulgación al presente documento por referencia.

Ejemplo 2

35 El procedimiento de preparación fue el mismo que en el Ejemplo 1, excepto en que se usaron en la mezcla de reacción los ingredientes siguientes:

Terathane® 1800:	aproximadamente 361 gramos;
DMPA:	aproximadamente 19 gramos; y
Mondur® ML:	aproximadamente 120 gramos.

40 Ejemplo 3

El procedimiento de preparación fue el mismo que en el Ejemplo 1, excepto en que se usaron en la mezcla de reacción los ingredientes siguientes:

Terathane® 1800:	aproximadamente 349 gramos;
DMPA:	aproximadamente 21 gramos; y
45 Mondur® ML:	aproximadamente 130 gramos.

Ejemplo 4

El procedimiento de preparación fue el mismo que en el Ejemplo 1, excepto en que se usaron en la mezcla de reacción los ingredientes siguientes:

Terathane® 1800:	aproximadamente 329 gramos;
Pluracol® HP 4000D:	aproximadamente 30 gramos;
DMPA:	aproximadamente 21 gramos; y
Mondur® ML:	aproximadamente 120 gramos.

5 **Ejemplo 5**

El procedimiento de preparación fue el mismo que en el Ejemplo 1, excepto en que se usaron en la mezcla de reacción los ingredientes siguientes:

Terathane® 1800:	aproximadamente 331 gramos;
Pluracol® HP 4000D:	aproximadamente 30 gramos;
10 DMPA:	aproximadamente 19 gramos; y
Mondur® ML:	aproximadamente 120 gramos.

Ejemplos comparativos

15 En las muestras de prepolímero siguientes, los procedimientos de preparación y el tipo y cantidad de ingredientes se mantuvieron igual, excepto para el diisocianato MDI. Para la comparación, se usó Isonate® 125MDR en la misma cantidad en lugar de Lupranate® MI o Mondur® ML en las mezclas de reacción tal como se muestra a continuación:

Ejemplo 6C

Terathane® 1800:	aproximadamente 382,5 gramos;
DMPA:	aproximadamente 12,5 gramos; e
Isonate® 125MDR:	aproximadamente 105 gramos.

20 **Ejemplo 7C:**

Terathane® 1800:	aproximadamente 361 gramos;
DMPA:	aproximadamente 19 gramos; e
Isonate® 125MDR:	aproximadamente 120 gramos.

Ejemplo 8C

25 Terathane® 1800:	aproximadamente 349 gramos;
DMPA:	aproximadamente 21 gramos; e
Isonate® 125MDR:	aproximadamente 130 gramos.

Ejemplo 9C

Terathane® 1800:	aproximadamente 329 gramos;
30 Pluracol® HP 4000D:	aproximadamente 30 gramos;
DMPA:	aproximadamente 21 gramos; e
Isonate® 125MDR:	aproximadamente 120 gramos.

Ejemplo 10C

Terathane® 1800:	aproximadamente 331 gramos;
35 Pluracol® HP 4000D:	aproximadamente 30 gramos;
DMPA:	aproximadamente 19 gramos; e
Isonate® 125MDR:	aproximadamente 120 gramos.

Las viscosidades, medidas mediante el procedimiento de caída de bola a 40 °C, de las muestras de prepolímero de

los ejemplos (ejemplos 1 a 5) y las muestras de los ejemplos comparativos (ejemplos 6C a 10C) se enumeran en la tabla 1 para la comparación:

Tabla 1 Viscosidades de prepolímeros en poises mediante el procedimiento de caída de bola a 40 °C

Ejemplo	Viscosidad por caída de bola a 40 °C (poises)
1	308,6 Pa·s (3086)
2	329,2 Pa·s (3292)
3	246,8 Pa·s (2468)
4	438,2 Pa·s (4382)
5	387,6 Pa·s (3876)
6C	672,2 Pa·s (6722)
7C	769,0 Pa·s (7690)
8C	656,0 Pa·s (6560)
9C	1214,8 Pa·s (12148)
10C	618,7 Pa·s (6187)

- 5 Como se muestra en la tabla 1, los prepolímeros preparados con Lupranate® MI o Mondur® ML dieron una viscosidad sustancialmente inferior, en ausencia de cualquier disolvente durante o después de la preparación del prepolímero, que los preparados con Isonate® 125MDR. Las viscosidades de los prepolímeros de las muestras de los ejemplos comparativos, sin la dilución usando un disolvente, fueron demasiado altas para transportarlos y dispersarlos en agua en el procesamiento posterior.

10 Ejemplo 11

El prepolímero exento de disolventes, preparado según los procedimientos y la composición descritos en el ejemplo 1, se usó para preparar una dispersión acuosa de poliuretano-urea de la presente invención.

- Se cargó un recipiente de acero inoxidable de 2.000 ml con aproximadamente 700 gramos de agua desionizada, aproximadamente 15 gramos de dodecilsulfonato de sodio (SDBS) y aproximadamente 10 gramos de trietilamina (TEA). La mezcla se enfrió después con hielo/agua a aproximadamente 5 °C y se mezcló con un mezclador de laboratorio de alto cizallamiento con cabeza de mezcla rotor/estator (Ross, Modelo 100LC) a aproximadamente 5.000 rpm durante aproximadamente 30 segundos. El prepolímero viscoso, preparado del modo del Ejemplo 1 y contenido en un cilindro tubular metálico, se añadió al fondo de la cabeza de mezcla a la solución acuosa mediante un tubo flexible con aplicación de presión de aire. La temperatura del prepolímero se mantuvo entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 70 °C. La corriente de prepolímero extrudido se dispersó y se extendió su cadena con agua con un mezclado continuo a aproximadamente 5.000 rpm. En un periodo de aproximadamente 50 minutos, se introdujo y se dispersó en agua una cantidad total de aproximadamente 540 gramos de prepolímero. Inmediatamente después se añadió el prepolímero y se dispersó, la mezcla dispersada se cargó con aproximadamente 2 gramos de aditivo 65 (disponible comercialmente de Dow Corning®, Midland Michigan, Estados Unidos) y aproximadamente 6 gramos de dietilamina (DEA). Después, la mezcla de reacción se mezcló durante aproximadamente otros 30 minutos. La dispersión acuosa exenta de disolventes resultante era de un color blanco lechoso y estable. La viscosidad de la dispersión se ajustó con la adición y el mezclado de agente espesante Hauthane HA 900 (disponible comercialmente de Hauthway, Lynn, Massachusetts, Estados Unidos) a un nivel de aproximadamente el 2,0 % en peso de la dispersión acuosa. La dispersión acuosa se filtró después a través de un filtro de malla metálica Bendix de 40 micrómetros y se almacenó a temperatura ambiente para usos de moldeo de película o de laminación. La dispersión tenía un nivel de sólidos del 43 % y una viscosidad de 25 Pa·s (25.000 centipoises). La película de moldeo de esta dispersión era blanda, adhesiva y elastomérica.

Ejemplo 12

- 35 El prepolímero exento de disolventes, preparado según los procedimientos y la composición descritos en el ejemplo 1, se usó para preparar una dispersión acuosa de poliuretano-urea de la presente invención.

- Se cargó un recipiente de acero inoxidable de 2.000 ml con aproximadamente 900 gramos de agua desionizada, aproximadamente 15 gramos de dodecilsulfonato de sodio (SDBS) y aproximadamente 10 gramos de trietilamina (TEA). La mezcla se enfrió después con hielo/agua a aproximadamente 5 °C y se mezcló con un mezclador de laboratorio de alto cizallamiento con cabeza de mezcla rotor/estator (Ross, Modelo 100LC) a aproximadamente 5.000 rpm durante aproximadamente 30 segundos. El prepolímero viscoso, preparado del modo del Ejemplo 1 y contenido en un cilindro tubular metálico, se añadió al fondo de la cabeza de mezcla a la solución acuosa mediante un tubo flexible con aplicación de presión de aire. La temperatura del prepolímero se mantuvo entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 70 °C. La corriente de prepolímero extrudido se dispersó y se extendió su cadena con agua con un mezclado continuo a aproximadamente 5.000 rpm. En un periodo de aproximadamente 50 minutos, se introdujo y se dispersó en agua una cantidad total de aproximadamente 540 gramos de prepolímero. Inmediatamente después se añadió el prepolímero y se dispersó, la mezcla dispersada se cargó con aproximadamente 2 gramos de aditivo 65 (disponible comercialmente de Dow Corning®, Midland

Michigan, Estados Unidos) y aproximadamente 6 gramos de dietilamina (DEA). Después, la mezcla de reacción se mezcló durante aproximadamente otros 30 minutos. La dispersión acuosa exenta de disolventes resultante era de un color blanco lechoso y estable. La dispersión acuosa se filtró después a través de un filtro de malla metálica Bendix de 40 micrómetros y se almacenó a temperatura ambiente para usos de moldeo de película o de laminación. La dispersión tenía un nivel de sólidos del 40 % y una viscosidad de $2,8 \times 10^{-2}$ Pa·s (28 centipoises). La película de moldeo de esta dispersión era blanda, adhesiva y elastomérica.

Ejemplo 13

El prepolímero exento de disolventes, preparado según los procedimientos y la composición descritos en el ejemplo 1, se usó para preparar una dispersión acuosa de poliuretano-urea de la presente invención.

Se cargó un recipiente de acero inoxidable de 2.000 ml con aproximadamente 700 gramos de agua desionizada, aproximadamente 15 gramos de dodecilsulfonato de sodio (SDBS) y aproximadamente 10 gramos de trietilamina (TEA). La mezcla se enfrió después con hielo/agua a aproximadamente 5 °C y se mezcló con un mezclador de laboratorio de alto cizallamiento con cabeza de mezcla rotor/estator (Ross, Modelo 100LC) a aproximadamente 5.000 rpm durante aproximadamente 30 segundos. El prepolímero viscoso, preparado del modo del Ejemplo 1 y contenido en un cilindro tubular metálico, se añadió al fondo de la cabeza de mezcla a la solución acuosa mediante un tubo flexible con aplicación de presión de aire. La temperatura del prepolímero se mantuvo entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 70 °C. La corriente de prepolímero extrudido se dispersó y se extendió su cadena con agua con un mezclado continuo a aproximadamente 5.000 rpm. En un periodo de aproximadamente 50 minutos, se introdujo y se dispersó en agua una cantidad total de aproximadamente 540 gramos de prepolímero. Inmediatamente después se añadió el prepolímero y se dispersó, la mezcla dispersada se cargó con aproximadamente 2 gramos de aditivo 65 (disponible comercialmente de Dow Corning®, Midland Michigan, Estados Unidos) y aproximadamente 6 gramos de dietilamina (DEA). Después, la mezcla de reacción se mezcló durante aproximadamente otros 30 minutos. La dispersión acuosa exenta de disolventes resultante era de un color blanco lechoso y estable. La dispersión acuosa se filtró después a través de un filtro de malla metálica Bendix de 40 micrómetros y se almacenó a temperatura ambiente para usos de moldeo de película o de laminación. La dispersión tenía un nivel de sólidos del 43 % y una viscosidad de $2,8 \times 10^{-2}$ Pa·s (28 centipoises). La película de moldeo de esta dispersión era blanda, adhesiva y elastomérica.

Ejemplo 14C

Los procedimientos de preparación fueron los mismos que en el Ejemplo 11, excepto en que no se añadió DEA a la dispersión después de haber mezclado el prepolímero. Inicialmente, la dispersión parecía no ser diferente de la del Ejemplo 11. Sin embargo, cuando la dispersión se envejeció a temperatura ambiente durante una semana o más, la película moldeada a partir de esta dispersión era quebradiza y no era adecuada para adhesiones o laminaciones.

Ejemplo 15

La dispersión acuosa filtrada preparada como en el Ejemplo 11 se usó para películas de recubrimiento en papel de liberación recubierto con silicona, con una barnizadora de rodillo inverso de laboratorio de 12 pulgadas (30 cm) continuo. La barnizadora se equipó con un horno de secado de tres zonas, con los ajustes de temperatura a aproximadamente 60 °C, 75 °C y 120 °C, respectivamente. El tiempo de residencia total de secado fue de aproximadamente 6 minutos. La película seca de aproximadamente 3 mil de espesor se enrolló a una velocidad de aproximadamente 2 metros por minuto. La película elastomérica **12** se podía despegar fácilmente del papel de liberación y usarse para laminaciones.

Ejemplo 16

La dispersión acuosa filtrada preparada como en el Ejemplo 11 se usó para películas de recubrimiento en papel de liberación recubierto con silicona para formar una película elastomérica **12**. Las muestras de laboratorio se prepararon manualmente asegurando una lámina de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) de papel de liberación de silicona de doble cara (Covermount DS de Print Mount Co., Inc 401-232-0096) a una superficie de trabajo con cinta adhesiva. La dispersión acuosa se vertió sobre el papel de liberación y se moldeó dando un espesor uniforme extendiendo la dispersión a lo largo del papel de liberación usando una herramienta de hoja de cuchillo metálica, tal como se muestra en las figuras 8 y 9, que tenía una anchura de 6 pulgadas (15 cm) de 5 mil (0,127 mm) de espesor. El exceso de solución se retiró con una toalla de papel. Las piezas moldeadas se secaron al aire durante la noche bajo una campana. La película resultante **12** se retiró fácilmente del papel de liberación para su uso posterior.

Ejemplo 17

La película dispuesta sobre el papel de liberación **12** del Ejemplo 15 se dispuso sobre la parte posterior de un tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) **14**. El emparedado de tejido/película/papel de liberación se alimentó a un laminador de horno de banda Hashima HP-400C (Hashima Co., Ltd, Gifu-City, Japón, 058-245-4501) y se laminó a 165 °C, con periodo de residencia de 20 segundos y un ajuste de la presión de $P=1$, **16**, tal como se muestra mediante la ruta **11a** de la FIG. 1. El papel de liberación se retiró,

dejando el artículo extensible laminado de película/tejido **18a**.

Tabla 2

Ejemplo	Adhesión - resistencia al pelado (lb/in)	Adhesión - resistencia al pelado (kg/cm)
18	2,56	14,38
19	1,71	9,61
20	4,25	23,88
21	1,72	9,66
25	6,17	34,66
26	5,26	29,55
31	4,06	22,81

5 Ejemplo 18

El artículo extensible laminado **18a** se cubrió con otra pieza de tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm). El emparedado de tejido/película/tejido se alimentó al laminador Hashima y se laminó a 165 °C, con un periodo de residencia de 20 segundos y un ajuste de presión de P=1, dando un artículo extensible **24a**. La resistencia al pelado del Ejemplo 18 fue de 2,56 lb/in (14,38 kg/cm), véase la tabla 2.

10 Ejemplo 19

La película **12** del Ejemplo 15 se laminó en el tejido en las mismas condiciones que en el Ejemplo 17, con la excepción de que la temperatura de laminación fue de 120 °C . El papel de liberación se retiró, dejando un artículo extensible laminado de película/tejido **18a**. La cara de la película del artículo **18a** se cubrió con otra pieza de tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm). El emparedado de tejido/película/tejido se alimentó al laminador Hashima y se laminó a 165 °C, con un periodo de residencia de 20 segundos y un ajuste de presión de P=1, dando un artículo extensible **24a**. La resistencia al pelado del Ejemplo 19 fue de 1,71 lb/in (9,61 kg/cm), véase la tabla 2.

Ejemplo 20

En este ejemplo, se dispusieron en capas dos artículos extensibles de **18a** con las caras de la película orientadas uno a otro. El emparedado de tejido/película/película/tejido se alimentó al laminador Hashima y se laminó a 165 °C, con un periodo de residencia de 20 segundos y un ajuste de presión de P=1, dando un artículo extensible. La resistencia al pelado del Ejemplo 20 fue de 4,25 lb/in (23,88 kg/cm), véase la tabla 2.

Ejemplo 21

La película **12** del Ejemplo 15 se retiró cuidadosamente del papel de liberación y se dispuso sobre un tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) **14**. Se dispuso sobre la película de moldeo **20** otra capa de un tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre de 12 pulgada x 12 pulgada (30 cm x 30 cm). El emparedado de tejido/película/tejido **20** se alimentó a un laminador hashima y se laminó a 165 °C, con un periodo de residencia de 20 segundos y un ajuste de presión de P=1 **22** dando un artículo extensible **24a**. La resistencia al pelado del Ejemplo 21 fue de 1,72 lb/in (9,66 kg/cm), véase la tabla 2.

30 Ejemplo 22

Se retiró cuidadosamente una segunda película del papel de liberación y se dispuso sobre el emparedado de tejido/película/tejido **24a** formando el artículo **26**. Se dispuso una segunda capa de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) de tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre sobre la segunda capa de la película de moldeo **28**.

El emparedado de tejido/película/tejido/película/tejido se alimentó al laminador Hashima y se laminó a 165 °C, con un periodo de residencia de 20 segundos y un ajuste de presión de P=1 como en **30**, dando el artículo extensible **32a**.

Ejemplo 23

En este ejemplo, se sumergió una pieza de tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre (1 pulgada x 12 pulgadas (2,5 cm x 30 cm)) en una dispersión acuosa de viscosidad alta 10b del Ejemplo 11 y se retiró y después el exceso se eliminó estrujando con dedos con guantes. El exceso se eliminó estrujando una segunda vez con dedos con guantes dando el artículo mojado **34**. La tira recubierta se colgó y se dejó secar al aire durante la noche bajo una campana dando el artículo extensible **38a**, ruta **21 a** de la FIG. 2.

Ejemplo 24

Una pieza de tejido no tejido de peso ligero, deformable en la dirección transversal a la máquina, se empapa con dispersión acuosa de viscosidad baja **10b**, preparada según el procedimiento del Ejemplo 12 (40 % de peso en sólidos y $2,8 \times 10^{-2}$ Pa·s (28 centipoises)). El artículo sumergido **34** se deja gotear para eliminar el exceso de líquido de dispersión y después se cuelga para que se seque en una campana extractora durante la noche **36** dando el artículo extensible **38a**, ruta **21a** de la FIG. 2.

Ejemplo 25

En este ejemplo, el artículo extensible **38a** del Ejemplo 23 se cubrió con un tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre (6 pulgadas x 12 pulgadas (15 cm x 30 cm)) **40**. El artículo en capas **40** se alimentó al laminador Hashima y se laminó a 165 °C, con un periodo de residencia de 20 segundos y un ajuste de presión P=1 como en **42**, ruta **21 b** de la FIG. 2, dando el artículo extensible **44a**. La resistencia al pelado del Ejemplo 25 fue de 6,17 lb/in (34,66 kg/cm), véase la tabla 2.

Ejemplo 26

En este ejemplo, el artículo extensible **44a** se cubrió con un tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre (6 pulgadas x 12 pulgadas (15 cm x 30 cm)) **46**, ruta **21c** de la FIG. 2. El artículo en capas **46** se alimentó al laminador Hashima y se laminó a 165 °C, con un periodo de residencia de 20 segundos y un ajuste de presión P=1 como en **48**, dando el artículo extensible **50a**. La resistencia al pelado del Ejemplo 26 fue de 5,26 lb/in (29,55 kg/cm), véase la tabla 2.

Ejemplo 27

En este ejemplo, una solución filtrada de la dispersión acuosa preparada como en el Ejemplo 12 se vierte en un frasco de pulverización típico. La dispersión acuosa filtrada **10c** es aplicada directamente a un tejido de sarga de algodón/elastano extensible en dos dimensiones usando el frasco de pulverización, **52** como se muestra en la FIG. 3. El tejido se seca al aire, **54**, formando un artículo extensible **56a**, ruta **31a** de la FIG. 3.

Ejemplo 28

Una pieza de tejido denim extensible se trata previamente empapándola en un baño que contenía una solución acuosa de tetrahidrato del nitrato de calcio al 20 % en peso como coagulante y se seca en un horno a 100 °C durante 30 minutos. Con la dispersión acuosa **10c**, preparada según el procedimiento del Ejemplo 12 (40 % en peso de sólidos y 28 centipoises) se recubre uniformemente la cara posterior del tejido pretratado con una paleta, tal como se muestra en las FIG. 8 y 9, que tiene un espesor de hueco de 5 mil (0,127 mm). La dispersión se coagula sobre la superficie del tejido sin empapar. Después, el tejido se seca **54** en el horno a 80 °C durante 60 minutos dando un artículo extensible **56a**, ruta **31 a** en la FIG. 3.

Ejemplo 29

Una pieza de tejido denim extensible se recubre con una dispersión de viscosidad elevada **10c** del Ejemplo 11 (43 % de sólidos y 25 Pa·s (25000 centipoises)). Esta viscosidad aumentada permite recubrir con la dispersión una cara del tejido sin empapar el tejido **52**. El tejido se seca **54** en un horno a 80 °C durante 60 minutos **56a**, ruta **31a** en la FIG. 3.

Ejemplo 30

Una pieza de tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) se aseguró a la superficie de trabajo usando cinta adhesiva (dejando que el tejido se mantuviera con una tensión ligera en la dirección de la urdimbre). La dispersión acuosa filtrada **10c** del Ejemplo 11 (43 % de sólidos y 25 Pa·s (25.000 centipoises)) se vertió sobre el tejido **52**. Esta viscosidad aumentada permite recubrir con la dispersión una cara del tejido sin empapar el tejido **52**. Se logró un espesor uniforme de la película esparciendo la dispersión a lo largo del tejido usando una herramienta metálica, mostrada en las FIG. 8 y 9, que tenía una anchura de 6 pulgadas (15 cm) de 10 mil (0,254 mm) de espesor. El exceso de solución se retiró con una toalla de papel. El tejido recubierto se secó al aire durante la noche bajo una campana. El artículo **52** se alimentó a un laminador Hashima y se laminó a 165 °C, con un periodo de residencia de 20 segundos y un ajuste de la presión de P=1 como en **54** formando un artículo extensible **56a**, ruta **31a** de la FIG. 3.

Ejemplo 31

Una pieza de tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) se aseguró a la superficie de trabajo usando cinta adhesiva (dejando que el tejido se mantuviera con una tensión ligera en la dirección de la urdimbre). La dispersión acuosa filtrada **10c** del Ejemplo 11 (43 % de sólidos y 25 Pa·s (25.000 centipoises)) se vertió sobre el tejido **52**. Se logró un espesor uniforme de la película esparciendo la dispersión a lo largo del tejido usando una herramienta metálica, mostrada en las FIG. 8 y 9, que tenía una anchura de 6 pulgadas (0,152m) de 0,254 mm (10 mil) de espesor. El exceso de solución se retiró con una toalla de papel. Otro tejido de

5 nailon elastano de punto con urdimbre de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) se dispuso sobre la dispersión y se prensó ligeramente para promover la adhesión **58**, ruta **31b** en la FIG. 3. El emparedado de tejido recubierto se secó al aire durante la noche bajo una campana. El artículo en capas **58** se alimentó al laminador Hashima y se laminó a 165 °C, con un período de residencia de 20 segundos y un ajuste de presión de P=1 como en **60**, dando el artículo extensible **62a**. La resistencia al pelado del Ejemplo 31 fue de 4,06 lb/in (22,81 kg/cm), véase la tabla 2.

Tabla 3 Altura de copa de sujetador moldeada en cm

Ejemplo	Altura inmediatamente después del moldeo (cm)	Altura después de un ciclo de lavado 2A (cm)
32	7,4	4,2
33C	7,3	1,9
34	6,7	6,4
35C	6,8	5,9

Ejemplo 32

10 El artículo extensible **24a**, FIG. 1, se fabricó según el Ejemplo 21 excepto en que el 100 % de tejido de punto circular de algodón se usó como el tejido de la parte superior y el tejido de la parte inferior. Un trozo del artículo extensible a base de algodón de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) **24a** se moldeó dando una copa de sujetador usando una máquina de moldeo de Texilformung Willi Lehman GmbH tipo 2030 NT equipada con un molde de bala circular de 8,5 cm de profundidad. La base del molde de bala y cónico se calentó a 195 °C, mientras que la pinza de anillo se calentó a 185 °C. El tejido se moldeó según la práctica estándar durante 45 segundos. La altura de la copa se midió inmediatamente después del moldeo y de nuevo después de un ciclo de lavado y secado según el procedimiento de ensayo de AATCC 150-2001. La copa laminada y moldeada con algodón tenía una altura de 7,4 cm. Después del lavado, la copa del Ejemplo 32 tenía una altura de 4,2 cm.

Ejemplo 33C

20 Una pieza de tejido de punto circular de 100 % de algodón de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) se moldeó de la misma forma que en el Ejemplo 32. La altura de la copa se midió inmediatamente después del moldeo y de nuevo después de un ciclo de lavado y secado según el procedimiento de ensayo de AATCC 150-2001. La copa moldeada de 100 % de algodón tenía una altura de 7,3 cm. Después del lavado, la copa del Ejemplo 33C tenía una altura de 1,9 cm.

Ejemplo 34

25 El artículo extensible **24a**, FIG. 1, se fabricó con tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre como tejido de la parte superior y tejido de la parte inferior según el ejemplo 21. Se moldeó una pieza de tejido de nailon y elastano de punto con urdimbre de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) en base al artículo extensible **24a** de la misma forma que en el Ejemplo 32. La altura de la copa se midió inmediatamente después del moldeo y de nuevo después de un ciclo de lavado y secado según el procedimiento de ensayo de AATCC 150-2001. La copa moldeada y laminada tenía una altura de 6,7 cm. Después del lavado, la copa del Ejemplo 34 tenía una altura de 6,4 cm.

Ejemplo 35C

35 Una pieza de nailon de punto con urdimbre de 100 % de algodón de 12 pulgadas x 12 pulgadas (30 cm x 30 cm) se moldeó de la misma forma que en el Ejemplo 32. La altura de la copa se midió inmediatamente después del moldeo y de nuevo después de un ciclo de lavado y secado según el procedimiento de ensayo de AATCC 150-2001. La copa laminada y moldeada de tenía una altura de 6,8 cm. Después del lavado, la copa del Ejemplo 35C tenía una altura de 5,9 cm.

Ejemplo 36

40 Cuatro hilos elastano (Lycra® 70 denier) se cortaron de un envase en longitudes de 110 cm y se dispusieron lado con lado. Los hilos se dispusieron lado con lado formando un haz plano y se prensaron en la cinta formada a partir de la película de moldeo del ejemplo 11, FIG 14. El material compuesto de cinta e hilos se alimentó a una máquina de unión (Sew Systems, Leicester, Reino Unido) con un tejido de punto con urdimbre para formar un doblado en el dobladillo del tejido. El doblado del dobladillo se llevó a cabo a 180 °C, dando como resultado un dobladillo liso que se mantuvo junto por medio de cinta adhesiva y se reforzó con el hilo elastano, FIG. 16.

Ejemplo 37

45 En este ejemplo, el dobladillo se realizó de forma similar al ejemplo 36, pero el hilo de elastano remetido (estirado) y la cinta tenían poco o ningún remetido o tensión mientras se alimentaba en la máquina de unión. Esto dio como resultado un dobladillo que era similar al dobladillo del ejemplo 36, pero el dobladillo de este ejemplo estaba unido.

Ejemplo 38

En este ejemplo, el tejido del ejemplo 36 se recubrió con una solución de la dispersión como en el ejemplo 30. El hilo extensible se aplicó al tejido y el tejido se dobladilla usando una máquina de unión como en el ejemplo 36. Se forma un dobladillo unido plano reforzado con un hilo extensible.

5 **Ejemplo 39**

En este ejemplo se recubre un hilo de elastano con la dispersión del ejemplo 11. El hilo recubierto es aplicado al borde del tejido. El borde del tejido está doblado sobre sí mismo para formar un dobladillo. El dobladillo doblado se une usando una máquina de unión como en el ejemplo 36. Se forma un dobladillo unido plano usando un hilo extensible para unir los tejidos.

10 **Ejemplo 40**

Se analizó un artículo laminado de forma similar al del ejemplo 17 para determinar su resistencia al pelado. La muestra se lavó 5, 10, 20, 30, 40 y 50 veces. Los datos de este ejemplo se dan en la tabla 4.

Ejemplo 41

15 Un artículo laminado se fabricó según el ejemplo 40 con la excepción de la película. La película usada en este ejemplo fue una película extensible de $2,54 \times 10^{-2}$ mm (1 mil) N° de art. 3410 (disponible comercialmente de Bemis Associates, Inc. of Shirley, Massachusetts, Estados Unidos). El laminado se analizó para determinar su resistencia al pelado. La muestra se lavó 5, 10, 20, 30, 40 y 50 veces. Los datos de este ejemplo se dan en las tablas 4 y 5.

Tabla 4 Resistencia al pelado

N° de lavados	Resistencia al pelado (lb/in)		Resistencia al pelado (kg/cm)	
	Ejemplo 40	Ejemplo 41	Ejemplo 40	Ejemplo 41
0	1,72	3,07	9,7	17,2
5	2,42	1,96	13,6	11,0
10	2,11	2,03	11,9	11,4
20	1,98	1,991	11,1	11,2
30	3,02	1,4	17,0	7,9
40	2,59	1,24	14,6	7,0
50	2,22	0,86	12,5	4,8

20

Tabla 5

Retención de resistencia contra el pelado frente al original		
N° de lavados	Ejemplo 40	Ejemplo 41
5		141 %
10		123 %
20		115 %
30		176 %
40		151 %
50		129 %

Ejemplo 42

En este ejemplo, se usó la dispersión del Ejemplo 12 según el Ejemplo 15 para fabricar una película de $5,08 \times 10^{-2}$ mm (2 mil). Se formó una segunda capa de película moldeando la dispersión del Ejemplo 12 en una película de 0,114 mm (4,5 mil) sobre una lámina de polipropileno. Las dos capas de esta película se laminaron conjuntamente para formar una película de 0,165 mm (6,5 mil) de espesor mediante un rodillo metálico calentado con aceite caliente a 100 °C y un rodillo de caucho a la presión de 0,1 MPa. La película de este Ejemplo se analizó para determinar las propiedades de tracción, incluidos la tenacidad, el alargamiento y la deformación permanente, tabla 6.

25

Ejemplo 43

En este ejemplo, se usó la dispersión del Ejemplo 13 según el Ejemplo 15 para fabricar una película de 7,62 x 10⁻² mm (3 mil). La película de este Ejemplo se analizó para determinar las propiedades de tracción, incluidos la tenacidad, el alargamiento y la deformación permanente, tabla 6.

30

Ejemplo 44

Se formó una segunda capa de película moldeando la dispersión del Ejemplo 12 en una película de 0,114 mm (4,5

mil) sobre una lámina de polipropileno. Las dos capas de esta película se laminaron conjuntamente para formar una película de 0,228 mm (9 mil) de espesor mediante un rodillo metálico calentado con aceite caliente a 100 °C y un rodillo de caucho a la presión de 0,1 MPa (15 psi). La película de este Ejemplo se analizó para determinar las propiedades de tracción, incluidos la tenacidad, el alargamiento y la deformación permanente, tabla 6.

5

Tabla 6 Propiedades de la película

	Tenacidad (Mpa)	Alargamiento (%)	Deformación permanente %
Ejemplo 42	2,4	945	3,3
Ejemplo 43	2,8	496	-
Ejemplo 44	-	-	3,3

Ejemplo 45

En este ejemplo, el laminado del Ejemplo 18 se analizó para determinar el transporte de vapor húmedo según el procedimiento dado anteriormente. Los datos se ofrecen en la tabla 7

10 **Ejemplo 46**

En este ejemplo, el laminado del Ejemplo 17 se analizó para determinar el transporte de vapor húmedo según el procedimiento dado anteriormente. Los datos se ofrecen en la tabla 7

Ejemplo 47

15 En este ejemplo, el laminado del Ejemplo 18 se analizó para determinar la permeabilidad al aire según el procedimiento dado anteriormente. Los datos se ofrecen en la tabla 7

Ejemplo 48

En este ejemplo, el laminado del Ejemplo 17 se analizó para determinar la permeabilidad al aire según el procedimiento dado anteriormente. Los datos se ofrecen en la tabla 7. El tejido del ejemplo 17 se analizó para determinar la permeabilidad al aire y el transporte de vapor húmedo solo.

20

Tabla 7

	MTV (g/m2 durante 24 h)	Perm al aire (cfm)	Perm al aire (cm ³ s)
Tejido solo	1334	196	386
Ejemplo 45	247		
Ejemplo 46	296		
Ejemplo 47		0,23	0,45
Ejemplo 48		0,32	0,63

25 Aunque la presente invención se ha descrito de un modo ilustrativo, deberá entenderse que se pretende que la terminología usada tenga una naturaleza de palabras o descripción más que de limitación. Además, aunque la presente invención se ha descrito en términos de diversas realizaciones ilustrativas, debe apreciarse que los expertos en la técnica aplicarán fácilmente estas enseñanzas a otras variaciones posibles de la invención.

La invención también comprende las siguientes realizaciones:

1. Una preparación para su uso en una dispersión acuosa de poliuretano que comprende

a) al menos un polieter-, poliester- o policarbonato-poliol, en el que dicho polieter-, poliester- o policarbonato-poliol tiene un peso molecular promedio en número de 600 a 3.500;

30 b) una mezcla de isómeros 4,4'- y 2,4'-metilbis(fenil-isocianato) (MDI), en la que la relación de isómeros 4,4'-MDI con respecto 2,4'-MDI varía de 65:35 a 35:65; y

35 c) al menos un compuesto de diol que comprende: (i) grupos hidroxilo capaces de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b), y (ii) al menos un grupo de ácido carboxílico capaz de formar una sal con la neutralización, en el que dicho al menos un grupo de ácido carboxílico es incapaz de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b), en el que el prepolímero está sustancialmente exento de disolventes.

2. El prepolímero de la realización 1, en el que el al menos un polieter-, poliester- o policarbonato-poliol del componente a) es un poli(tetrametileneter)glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 1400 a 2400.

3. El prepolímero de la realización 1, en el que la relación de isómeros 4,4'-MDI con respecto a 2,4'-MDI es de 55:45

a 45:55.

4. El prepolímero de la realización 1, en el que al menos un compuesto de diol está seleccionado del grupo que consiste en ácido 2,2- dimetilolpropiónico (DMPA), ácido 2,2-dimetilolbutanoico y ácido 2,2-dimetilolvalérico.
- 5 5. El prepolímero de la realización 2, en el que la relación de isómeros 4,4'-MDI con respecto a 2,4'-MDI es de 55:45 a 45:55 y el al menos un compuesto de diol es ácido 2,2-dimetilolpropiónico (DMPA).
6. El prepolímero de la realización 1, en el que el componente a) está presente en un porcentaje en peso que varía del 34 % al 89 %, en base al peso total del prepolímero; el componente b) está presente en un porcentaje en peso que varía del 59 % al 10 %, en base al peso total del prepolímero; y el componente c) está presente en un porcentaje en peso que varía del 7,0 % al 1,0 %, en base al peso total del prepolímero.
- 10 7. El prepolímero de la realización 1, que tiene una densidad aparente de 500 a 6.000 poises, medida mediante el procedimiento de caída de bola a 40 °C.
8. El prepolímero de la realización 7, que tiene una densidad aparente de 500 a 4.500 poises, medida mediante el procedimiento de caída de bola a 40 °C.
- 15 9. El prepolímero de la realización 1, que además comprende al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes, estabilizantes UV, colorantes, pigmentos, agentes reticulantes, materiales de cambio de fase, antimicrobianos, minerales, aditivos de bienestar microencapsulados, nanopartículas, carbonato de calcio, materiales ignífugos, aditivos antiadherencia, aditivos resistentes al cloro, agentes coadyuvantes del tinte, promotores de la adhesión, agentes antiestáticos, agentes anticráteres, agentes antideslizantes, abrillantadores ópticos, agentes de coalescencia, aditivos electroconductores, aditivos luminiscentes, agentes de flujo y niveladores, estabilizantes de congelación-descongelación, lubricantes, cargas orgánicas e inorgánicas, conservantes, agentes de texturización, aditivos termocrómicos, repelentes de insectos y agentes humectantes.
- 20 10. El prepolímero de la realización 1, en el que el al menos un polieter-, polyester- o policarbonato-poliol del componente a) tiene dos glicoles terminales o tres glicoles terminales.
11. El prepolímero de la realización 1, en el que la dispersión acuosa de poliuretano es una poliuretano-urea.
- 25 12. Un procedimiento de fabricación de un prepolímero para usar en una dispersión acuosa de poliuretano, en el que el prepolímero comprende:
- a) al menos un polieter-, polyester- o policarbonato-poliol, en el que dicho polieter-, polyester- o policarbonato-poliol tiene un peso molecular promedio en número de 600 a 3.500;
- 30 b) una mezcla de isómeros 4,4'- y 2,4'-metilbis(fenil-isocianato) (MDI), en la que la relación de isómeros 4,4'-MDI con respecto 2,4'-MDI varía de 65:35 a 35:65; y
- c) al menos un compuesto de diol que comprende: (i) grupos hidroxilo capaces de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b), y (ii) al menos un grupo de ácido carboxílico capaz de formar una sal con la neutralización, en el que dicho al menos un grupo de ácido carboxílico es incapaz de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b),
- 35 y el procedimiento comprende combinar los componentes a), b) y c) en un sistema sustancialmente exento de disolventes.
13. El procedimiento de la realización 12, en el que los componentes a), b) y c) se mezclan y se dejan reaccionar a temperaturas que varían de 50 °C a 100 °C.
- 40 14. El procedimiento de la realización 12, en el que los componentes a), b) y c) se combinan conjuntamente en una etapa.
15. El procedimiento de la realización 12, en el que los componentes a) y b) se hacen reaccionar en una primera etapa, seguida por la combinación con el componente c).
16. El procedimiento de la realización 12 que además comprende un catalizador.
17. Una dispersión acuosa de poliuretano que comprende:
- 45 un prepolímero que comprende:
- a) al menos un polieter-, polyester- o policarbonato-poliol, en el que dicho polieter-, polyester- o policarbonato-poliol tiene un peso molecular promedio en número de 600 a 3.500;
- b) una mezcla de isómeros 4,4'- y 2,4'-metilbis(fenil-isocianato) (MDI), en la que la relación de isómeros 4,4'-MDI con respecto 2,4'-MDI varía de 65:35 a 35:65; y

- c) al menos un compuesto de diol que comprende: (i) grupos hidroxilo capaces de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b), y (ii) al menos un grupo de ácido carboxílico capaz de formar una sal con la neutralización, en el que dicho al menos un grupo de ácido carboxílico es incapaz de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b),
- 5 en el que la dispersión acuosa de poliuretano es un sistema sustancialmente exento de disolventes que además comprende:
- d) al menos un agente neutralizante para formar una sal iónica con el al menos un compuesto de diol; y
- e) al menos un compuesto de dialquilamina monofuncional como agente de bloqueo para grupos isocianato.
- 10 18. La dispersión acuosa de poliuretano de la realización 17, que además comprende al menos un agente tensioactivo y al menos un agente antiespumante.
19. La dispersión acuosa de poliuretano de la realización 18, que además comprende al menos un modificador reológico.
20. La dispersión acuosa de poliuretano de la realización 19, que además comprende:
- f) al menos un componente de extensión de cadena de diamina, y
- 15 g) al menos un componente polimérico que tiene un peso molecular superior a 500, con al menos tres o más grupos primarios y/o secundarios por mol del polímero.
- 20 21. La dispersión acuosa de poliuretano de la realización 17, en la que al menos un agente neutralizante está seleccionado del grupo que consiste en aminas terciarias e hidróxidos de metales alcalinos y el al menos un agente de bloqueo está seleccionado del grupo que consiste en N,N-dietilamina, N-etil-N-propilamina, N,N-diisopropilamina, N-terc-butil-N-metilamina, N-terc butil-N-bencilamina, N,N-diciclohexilamina, N-etil-N-isopropilamina, N-terc-butil-N-isopropilamina, N-isopropil-N-ciclohexilamina, N-etil-N-ciclohexilamina, N,N-dietanolamina y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.
- 25 22. La dispersión acuosa de poliuretano de la realización 18, en la que el al menos un agente tensioactivo está seleccionado del grupo que consiste en dodecilsulfato de sodio, dodecylbencenosulfonato de sodio, nonilfenoles etoxilados y bromuro de laurilpiridinio.
23. La dispersión acuosa de poliuretano de la realización 19, en la que el al menos un modificador reológico está seleccionado del grupo que consiste en uretanos etoxilados modificados hidrofóticamente (HEUR), emulsiones hinchables alcalinas modificadas hidrofóticamente (HASE) e hidroxietilcelulosa modificada hidrofóticamente (HMHEC).
- 30 24. La dispersión acuosa de poliuretano de la realización 20, en la que el al menos un componente de extensión de cadena de diamina está seleccionado del grupo que consiste en 1,2-etilendiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,2-propanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,2-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 4,4'-metilbis(ciclohexilamina), isoforondiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina y metatetrametilxilendiamina; y el al menos un componente polimérico que tiene un peso molecular superior a 500 está seleccionado del grupo que consiste en dendrímeros de polietilenimina, dendrímeros de poli(vinilamina), dendrímeros de poli(alilamina) y dendrímeros de poli(amidoamina).
- 35 25. La dispersión acuosa de poliuretano de la realización 17, en la que el al menos un polieter-, polyester- o policarbonato-poliol del componente a) es un poli(tetrametileneter)glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.700 a 2.100, la relación de isómeros 4,4'-MDI con respecto a 2,4'-MDI varía de 55:45 a 45:55 y el al menos un compuesto de diol es ácido 2,2-dimetilolpropiónico (DMPA).
- 40 26. La dispersión acuosa de la realización 20, que además comprende al menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes, estabilizantes UV, colorantes, pigmentos, agentes reticulantes, materiales de cambio de fase, antimicrobianos, minerales, aditivos de bienestar microencapsulados, nanopartículas, carbonato de calcio, materiales ignífugos, aditivos antiadherencia, aditivos resistentes a la degradación por cloro, agentes coadyuvantes del tinte, agentes humectantes y niveladores, promotores de la adhesión, agentes antiestáticos, agentes anticráteres, agentes antideslizantes, abrillantadores ópticos, agentes de coalescencia, aditivos electroconductores, aditivos luminiscentes, agentes de flujo y niveladores, estabilizantes de congelación-descongelación, lubricantes, cargas orgánicas e inorgánicas, conservantes, agentes de texturización, aditivos termocrómicos y agentes humectantes.
- 45 27. La dispersión acuosa de poliuretano de la realización 20, en la que la viscosidad aparente es de 0,01 a 100 Pa·s (de 10 a 100.000 centipoises) medida mediante el procedimiento de caída de bola a 40 °C.
- 50 28. La dispersión acuosa de poliuretano de la realización 27, en la que la viscosidad aparente es de 0,5 a 30 Pa·s (de 500 a 30.000 centipoises) medida mediante el procedimiento de caída de bola a 40 °C.

29. Un procedimiento de fabricación de una dispersión acuosa de poliuretano, en el que la dispersión acuosa de poliuretano comprende:

el prepolímero en el que la dispersión acuosa de poliuretano es un sistema sustancialmente exento de disolventes que además comprende:

5 d) al menos un agente neutralizante para formar una sal iónica con el al menos un compuesto de diol; y

e) al menos un compuesto de dialquilamina monofuncional como agente de bloqueo para grupos isocianato.

y en el que el procedimiento comprende dispersar el prepolímero en un medio acuoso, en el que se añade el al menos un agente neutralizante a bien al prepolímero o bien al medio acuoso antes de dispersar el prepolímero en el medio acuoso y se añade el al menos un agente de bloqueo al medio acuoso bien durante o bien después de dispersar el prepolímero en el medio acuoso.

10 30. El procedimiento según la realización 29, en el que se añade el al menos un agente de bloqueo al medio acuoso inmediatamente después de dispersar el prepolímero en el medio acuoso.

31. El procedimiento según la realización 30, en el que se añade el al menos un agente de neutralización al medio acuoso antes de dispersar el prepolímero en el medio acuoso.

15 32. El procedimiento según la realización 30, en el que se añade el al menos un agente de neutralización al prepolímero antes de dispersar el prepolímero en el medio acuoso.

33. Un artículo conformado derivado de la dispersión acuosa de poliuretano sustancialmente exenta de disolventes .

34. El artículo conformado de la realización 33 que es sustancialmente no adhesivo.

35. El artículo conformado de la realización 33, en el que el artículo conformado está moldeado.

20 36. Un artículo que comprende el artículo conformado de la realización 35.

37. El artículo que comprende el artículo conformado de la realización 33.

38. Una prenda de vestir que comprende el artículo de la realización 36.

39. La prenda de vestir de la realización 38, en la que la prenda de vestir es un sujetador.

25 40. Un artículo que comprende al menos un artículo conformado y un sustrato al que se aplica dicho artículo conformado.

41. El artículo según la realización 40, en el que el sustrato es un tejido textil.

42. El artículo según la realización 40, en el que el artículo es una prenda de vestir.

43. El artículo según la realización 40, en el que el artículo conformado se aplica al sustrato después de liberarlo de un papel de liberación.

30 44. El artículo según la realización 43, en el que el artículo conformado se une o se adhiere a un sustrato, en el que dicho sustrato comprende un tejido textil.

45. El artículo según la realización 44, en el que el artículo conformado se une o se adhiere a una costura o a una zona de soporte del tejido textil.

46. El artículo según la realización 44, siendo el artículo una prenda de vestir.

35 47. El artículo según la realización 42, en el que la prenda de vestir está seleccionado del grupo que consiste en ropa interior, sostenes, medias, lencería, bañadores, moldeadores, camisolas, calcetería, ropa de cama, delantales, trajes de buceo, corbatas, batas, trajes espaciales, uniformes, sombreros, cintas sudaderas, cinturones, ropa deportiva, ropa de exterior, ropa impermeable, chaquetas para el frío, pantalones, camisas, vestidos, blusas, corpiños para hombres y para mujeres, jerséis, corsés, chalecos, bragas, calcetines, medias hasta la rodilla, vestidos, blusas, delantales, esmoquin, bisht, abaya, hijab, jilbab, thobe, burka, capa, disfraces, trajes de submarinismo, kilt, kimono, camisetas, togas, ropas de protección, sari, sarong, faldas, polainas, estola, trajes, camisas de fuerza, toga, leotardos, toalla, uniforme, velos, traje de neopreno, prendas de compresión médica, vendajes, forros de trajes, fajas y todos los componentes de los mismos.

40 48. El artículo de la realización 40 en el que el sustrato está pretratado.

45 49. El artículo de la realización 40 en el que el sustrato está pretratado para aumentar la funcionalidad de hidroxilo en dicho sustrato.

ES 2 425 099 T3

50. El artículo de la realización 40 en el que el artículo está moldeado.
51. Una prenda de vestir que comprende el artículo de la realización 50.
52. La prenda de vestir de la realización 51, en la que la prenda de vestir es un sujetador.
53. Un artículo, comprendiendo el artículo un sustrato recubierto con la dispersión acuosa
- 5 54. El procedimiento para moldear el artículo de la realización 53, comprendiendo el procedimiento proporcionar al sustrato la dispersión usando medios para pulverizar, recubrir, untar, imprimir, estampar, sumergir e impregnar la dispersión.
55. El artículo de la realización 53, en el que el artículo está moldeado.
56. El artículo de la realización 53 en el que el artículo es una prenda de vestir.
- 10 57. Una prenda de vestir que comprende el artículo de la realización 55.
58. La prenda de vestir de la realización 57, en el que la prenda de vestir es un sujetador.
59. El artículo conformado de la realización 33, en el que el artículo comprende un guante, preservativo, perla, fibra o lámina de película.
60. El artículo moldeado de la realización 33, en el que se aplican más de una capa de película de cinta.
- 15 61. El artículo conformado de la realización 33 que además comprende al menos una capa de la dispersión acuosa de poliuretano.
62. El artículo conformado de la realización 33, en el que dicho artículo moldeado ha sido impreso.
63. El artículo conformado de la realización 33, en el que el artículo conformado tiene un espesor de $2,54 \times 10^{-3}$ a 6,35 mm (0,1 ml a 250 ml)
- 20 64. El artículo conformado de la realización 63, en el que el artículo conformado tiene un espesor de $1,27 \times 10^{-2}$ a 0,635 mm (0,5 ml a 25 ml).
65. El artículo conformado de la realización 64, teniendo el artículo conformado un espesor de $2,54 \times 10^{-2}$ a 0,152 mm (1 a 6 ml).
- 25 66. El artículo de la realización 53, en el que el recubrimiento de dispersión acuosa tiene un gramaje de 2,5 g/m² a 6,40 kg/m².
67. El artículo de la realización 66, en el que el recubrimiento de dispersión acuosa tiene un gramaje de 12,7 g/m² a 635 g/m².
68. El artículo de la realización 67, en el que el recubrimiento de dispersión acuosa tiene un gramaje de 25,4 g/m² a 152,4 g/m².
- 30 69. Un artículo que comprende un adhesivo, un miembro extensible, y un sustrato en el que el adhesivo se usa para unir el miembro extensible con el sustrato en una disposición de dobladillo.
70. El artículo de la realización 69, en el que el adhesivo es una cinta.
71. El artículo de la realización 69, en el que el adhesivo es una dispersión acuosa de poliuretano.
72. El artículo de la realización 69, en el que el miembro extensible es spandex.
- 35 73. El artículo de la realización 69, en el que el miembro extensible es caucho.
74. El artículo de la realización 69, en el que el miembro extensible es una tira elástica estrecha.
75. Un procedimiento para la fabricación de un artículo de la realización 69, en el que el adhesivo y el miembro extensible se unen en una primera etapa para hacer un miembro extensible adhesivo y el miembro extensible adhesivo es aplicado a un sustrato en una segunda etapa.
- 40 76. Un procedimiento para la fabricación del artículo de la realización 69, en el que el adhesivo y el miembro extensible son añadidos al sustrato en una sola etapa.
77. Una prenda de vestir que comprende el artículo de la realización 69.
78. La prenda de vestir de la realización 77, en la que la prenda de vestir es un sujetador.

ES 2 425 099 T3

79. La prenda de vestir de la realización 77, en la que la prenda de vestir es una prenda interior.
80. La prenda de vestir de la realización 77, en la que la prenda de vestir es un traje de baño.
81. El artículo de la realización 33, en el que el % de deformación permanente es del 0 al 10 %.
82. El artículo de la realización 33, en el que el % de deformación permanente es del 0 al 5 %.
- 5 83. El artículo de la realización 33, en el que el % de deformación permanente es del 0 al 3 %.
84. El artículo de la realización 33, en el que el alargamiento máximo es del 400 al 800 %.
85. El artículo de la realización 33, en el que la tenacidad es de 0,5 a 3 MPa.
86. Un laminado que comprende un artículo y un sustrato en el que la resistencia al pelado del laminado no baja más del 50% del valor de resistencia al pelado original de acuerdo con la norma ASTM D093-93 después de 50 lavados de acuerdo con AATCC-150-2001.
- 10 87. Un laminado que comprende un artículo y un sustrato en el que el transporte de vapor húmedo del laminado es de 0 a 300 g/m² durante 24 horas de acuerdo con ASTM E96-00.
88. Un laminado que comprende un artículo y un sustrato en el que la permeabilidad al aire del laminado es de 0,60 a $2,3 \times 10^{-4}$ m³/s (de 0 a 0,5 cfm) de acuerdo con ASTM D737-96.
- 15 89. Un laminado que comprende un artículo conformado de la realización 33 y un sustrato en el que el artículo conformado y el sustrato son unidos para formar un laminado, con lo que el coeficiente de fricción del laminado es superior al coeficiente de fricción del sustrato.
90. Un artículo que comprende un artículo conformado en el que el artículo presenta un módulo y una longitud, variando dicho módulo a lo largo de la longitud del artículo.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende un adhesivo, un miembro extensible, y un sustrato, en el que el adhesivo se usa para unir el miembro extensible con el sustrato en una disposición de dobladillo, y en la que el adhesivo es una dispersión acuosa de poliuretano que comprende un prepolímero, que comprende
 - 5 a) al menos un polieter-, poliester- o policarbonato-poliol, en el que dicho polieter-, poliester- o policarbonato-poliol tiene un peso molecular promedio en número de 600 a 3.500;
 - b) una mezcla de isómeros 4,4'- y 2,4'-metilenbis(fenil-isocianato) (MDI), en la que la relación de isómeros 4,4'-MDI con respecto 2,4'-MDI varía de 65:35 a 35:65; y
 - 10 c) al menos un compuesto de diol que comprende: (i) grupos hidroxilo capaces de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b), y (ii) al menos un grupo de ácido carboxílico capaz de formar una sal tras la neutralización, en el que dicho al menos un grupo de ácido carboxílico es incapaz de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b), en el que la dispersión acuosa de poliuretano es un sistema sustancialmente exento de disolventes, que comprende adicionalmente:
 - d) al menos un agente neutralizante para formar una sal iónica con el al menos un compuesto diol; y
 - 15 e) al menos un compuesto de dialquilamina monofuncional como un agente de bloqueo para grupos isocianato.
2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el miembro extensible es spandex.
3. El artículo de la reivindicación 1, en el que el miembro extensible es caucho.
4. El artículo de la reivindicación 1, en el que el miembro extensible es una tira elástica estrecha.
5. Un procedimiento para la fabricación del artículo de la reivindicación 1, en el que el adhesivo y el miembro extensible se unen en una primera etapa para fabricar un miembro extensible adhesivo y el miembro extensible adhesivo es aplicado a un sustrato en una segunda etapa.
- 20 6. Un procedimiento para la fabricación del artículo de la reivindicación 1, en el que el adhesivo y el miembro extensible son añadidos al sustrato en una sola etapa.
7. Una prenda de vestir que comprende el artículo de la reivindicación 1.
- 25 8. La prenda de vestir de la reivindicación 7, en la que la prenda de vestir es un sujetador.
9. La prenda de vestir de la reivindicación 7, en la que la prenda de vestir es una prenda interior.
10. La prenda de vestir de la reivindicación 7, en la que la prenda de vestir es un traje de baño.
11. Un laminado que comprende un artículo y un sustrato en el que la resistencia al pelado del laminado no baja más del 50% del valor de resistencia al pelado original de acuerdo con la norma ASTM D093-93 después de 50 lavados de acuerdo con AATCC-150-2001, en el que el artículo comprende un artículo conformado derivado de una dispersión acuosa de poliuretano sustancialmente exenta de disolvente y la dispersión de poliuretano comprende un prepolímero, que comprende
 - 30 a) al menos un polieter-, poliester- o policarbonato-poliol, en el que dicho polieter-, poliester- o policarbonato-poliol tiene un peso molecular promedio en número de 600 a 3.500;
 - 35 b) una mezcla de isómeros 4,4'- y 2,4'-metilenbis(fenil-isocianato) (MDI), en la que la relación de isómeros 4,4'-MDI con respecto 2,4'-MDI varía de 65:35 a 35:65; y
 - c) al menos un compuesto de diol que comprende: (i) grupos hidroxilo capaces de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b), y (ii) al menos un grupo de ácido carboxílico capaz de formar una sal tras la neutralización, en el que dicho al menos un grupo de ácido carboxílico es incapaz de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b), en el que la dispersión acuosa de poliuretano es un sistema sustancialmente exento de disolventes, que comprende adicionalmente:
 - 40 d) al menos un agente neutralizante para formar una sal iónica con el al menos un compuesto diol; y
 - e) al menos un compuesto de dialquilamina monofuncional como un agente de bloqueo para grupos isocianato.
12. Un laminado que comprende un artículo y un sustrato según la reivindicación 11, en el que el transporte de vapor húmedo del laminado es de 0 a 300 g/m² durante 24 horas de acuerdo con ASTM E96-00.
- 45 13. Un laminado que comprende un artículo y un sustrato según la reivindicación 11, en el que la permeabilidad al aire del laminado es de 0 a 2,3 x 10⁻⁴ m³/s (de 0 a 0,5 cfm) de acuerdo con ASTM D737-96.

14. Un artículo que comprende un artículo conformado en el que el artículo presenta un módulo y una longitud, variando dicho módulo a lo largo de la longitud del artículo, derivándose el artículo conformado de una dispersión acuosa de poliuretano sustancialmente exenta de disolvente y la dispersión de poliuretano comprende un prepolímero, que comprende:

- 5 a) al menos un polieter-, poliester- o policarbonato-poliol, en el que dicho polieter-, poliester- o policarbonato-poliol tiene un peso molecular promedio en número de 600 a 3.500;
- b) una mezcla de isómeros 4,4'- y 2,4'-metilenbis(fenil-isocianato) (MDI), en la que la relación de isómeros 4,4'-MDI con respecto 2,4'-MDI varía de 65:35 a 35:65; y
- 10 c) al menos un compuesto de diol que comprende: (i) grupos hidroxilo capaces de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b), y (ii) al menos un grupo de ácido carboxílico capaz de formar una sal tras la neutralización, en el que dicho al menos un grupo de ácido carboxílico es incapaz de reaccionar con la mezcla de isómeros MDI del componente b),
- en el que la dispersión acuosa de poliuretano es un sistema sustancialmente exento de disolventes, que comprende adicionalmente:
- 15 d) al menos un agente neutralizante para formar una sal iónica con el al menos un compuesto diol; y
- e) al menos un compuesto de dialquilamina monofuncional como un agente de bloqueo para grupos isocianato.

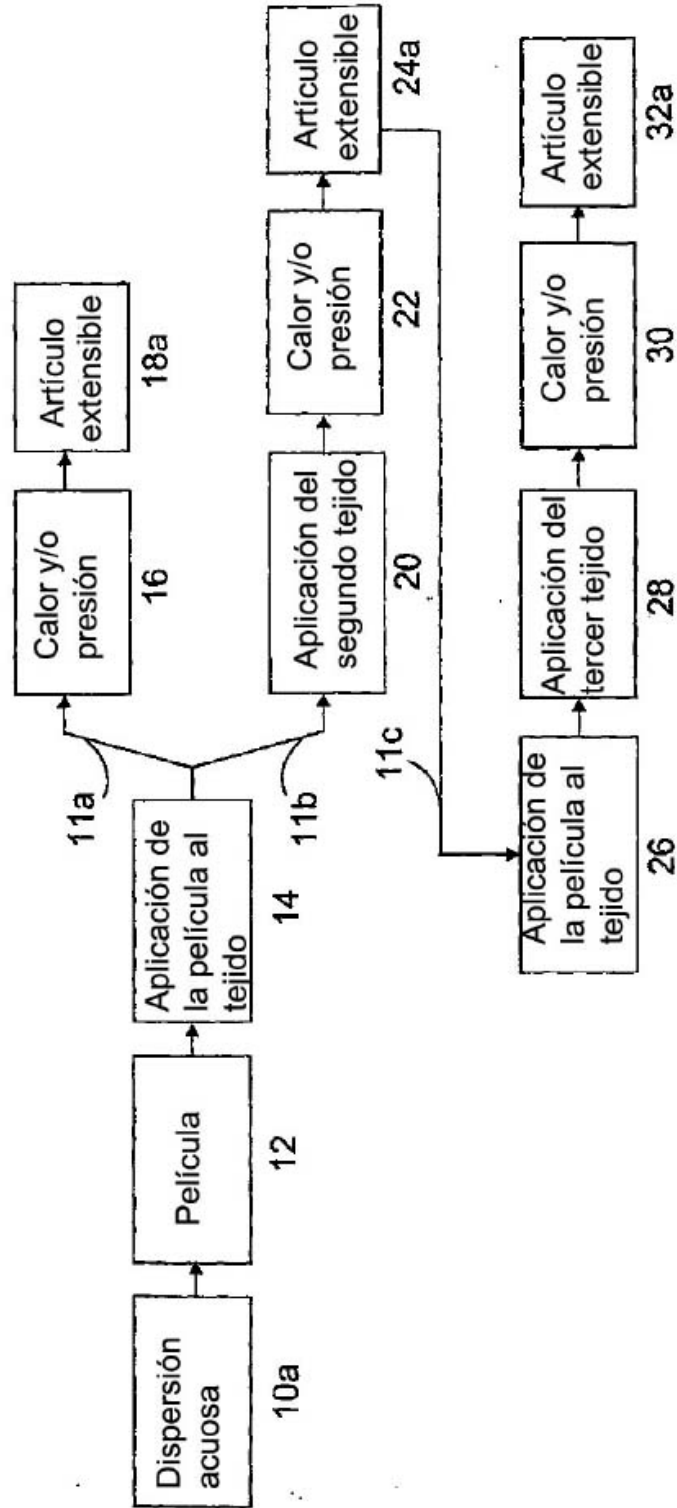


Figura 1

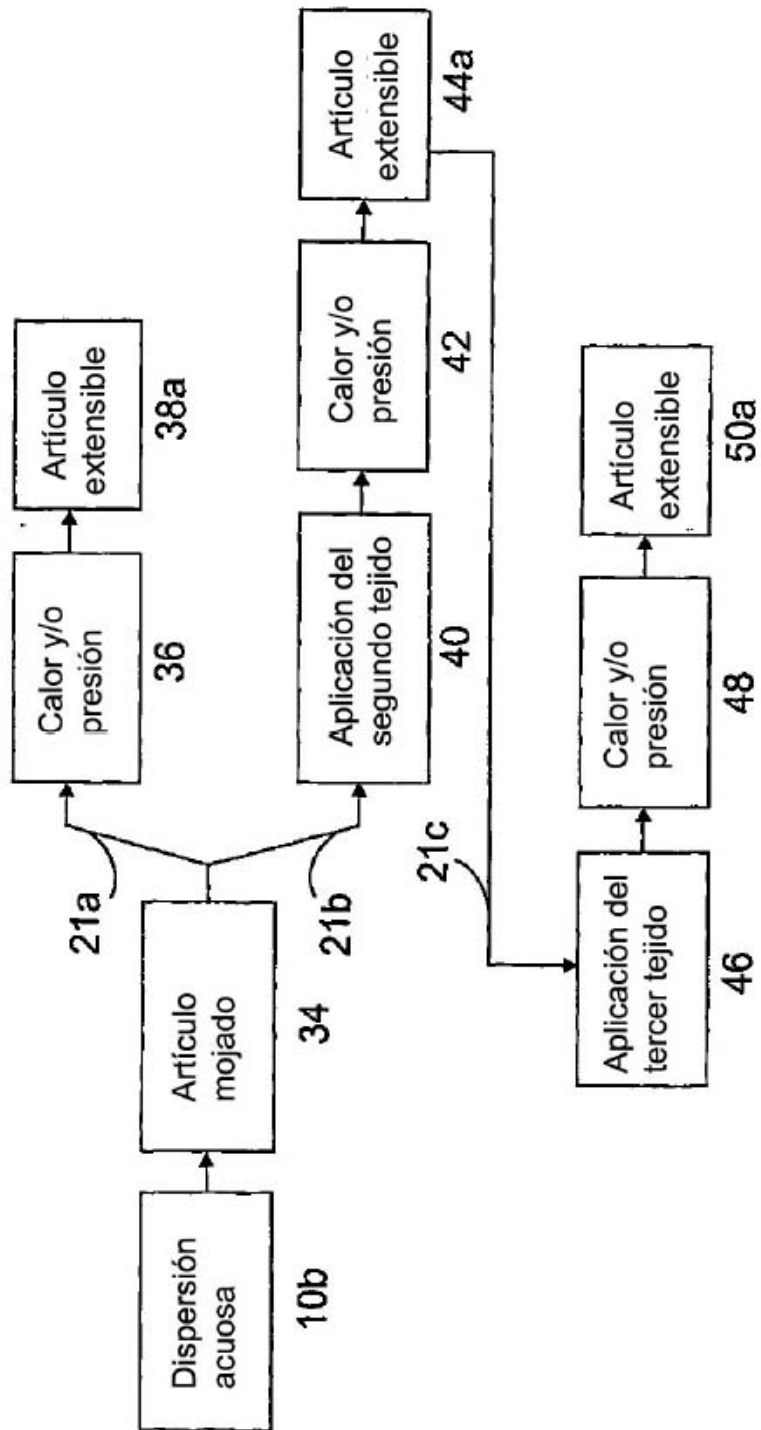


Figura 2

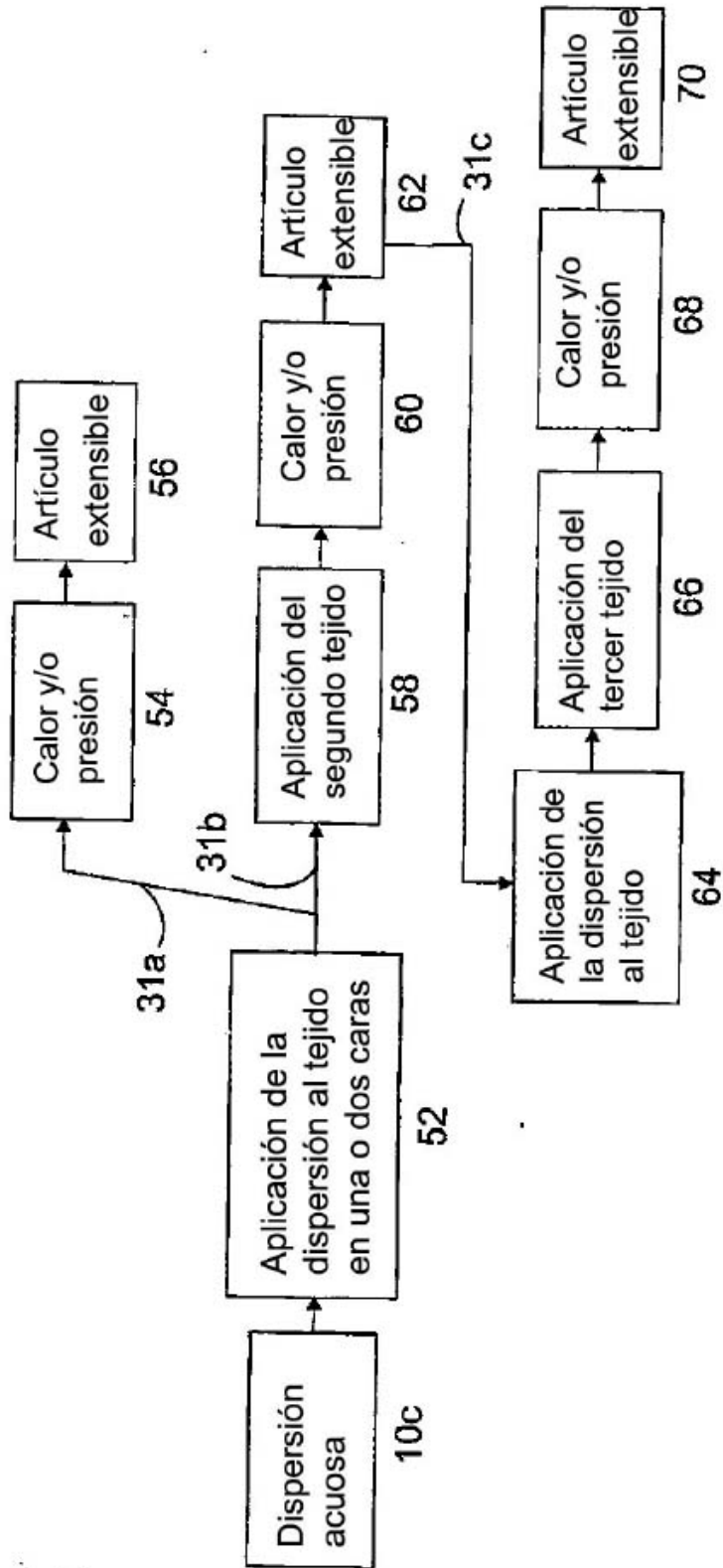


Figura 3

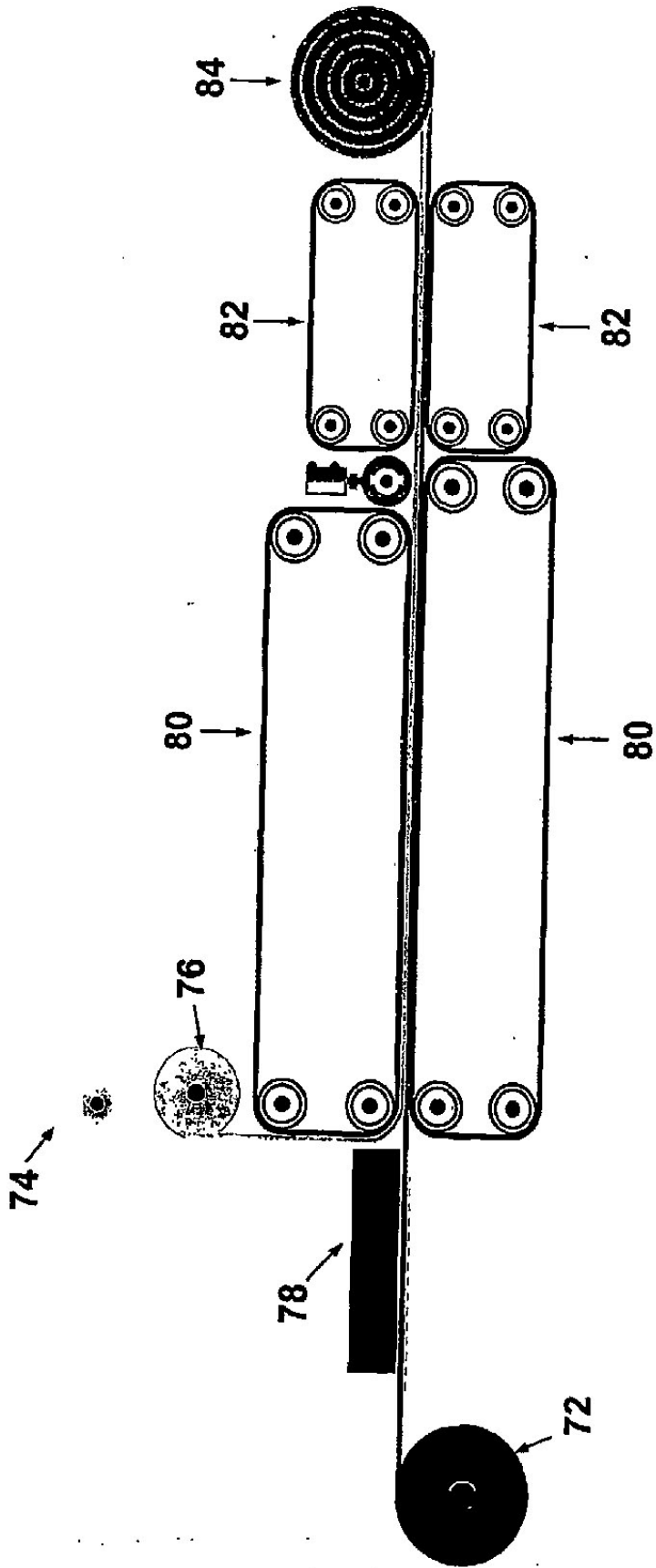


Figura 4



Figura 5

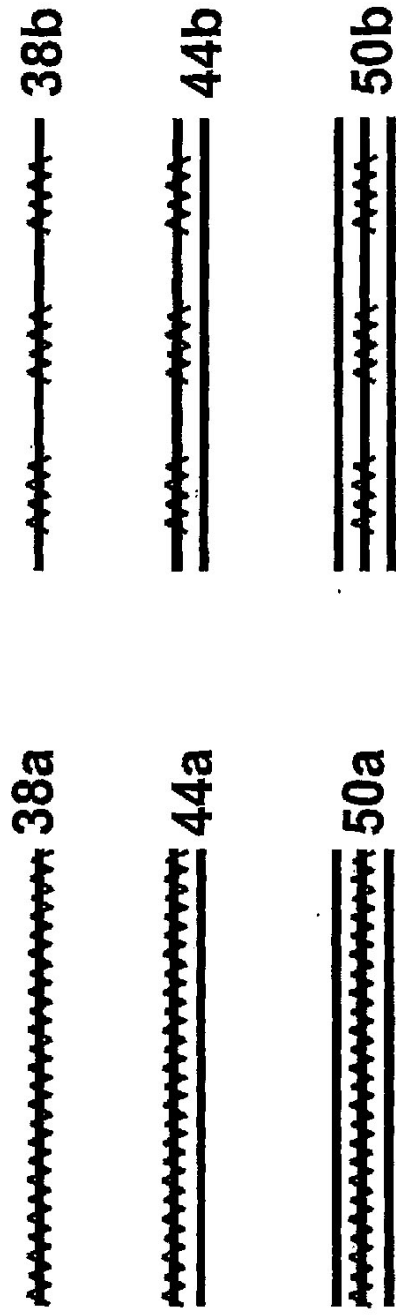


Figura 6

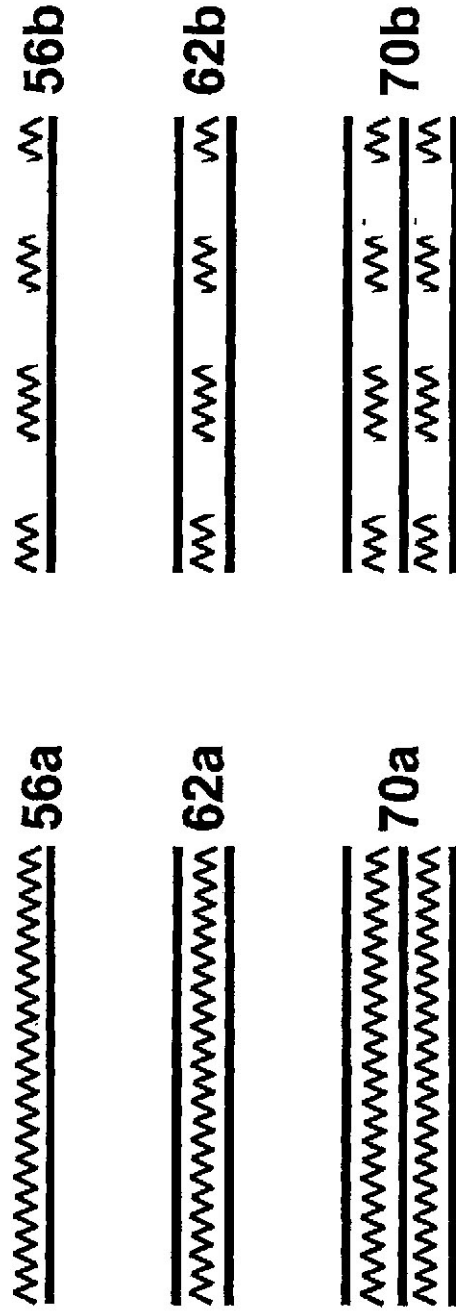


Figura 7

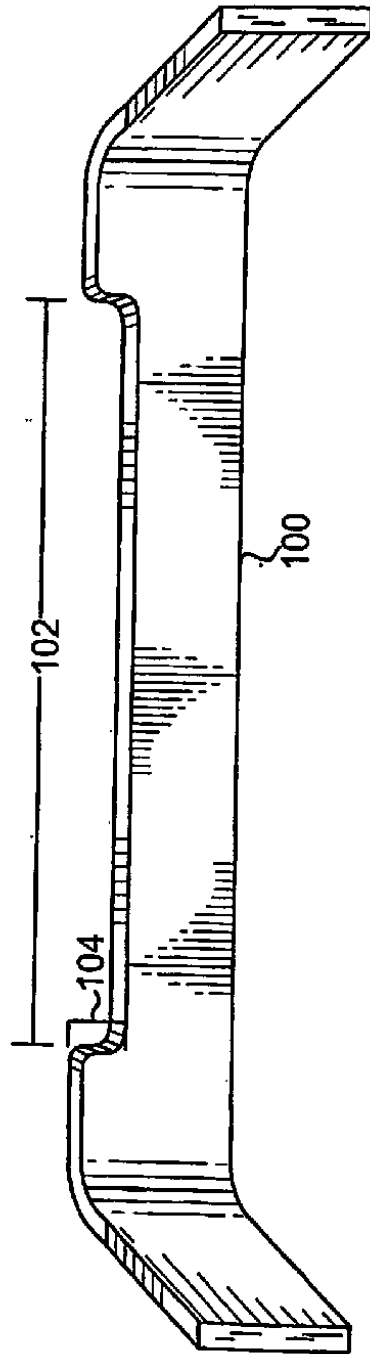


FIG. 8

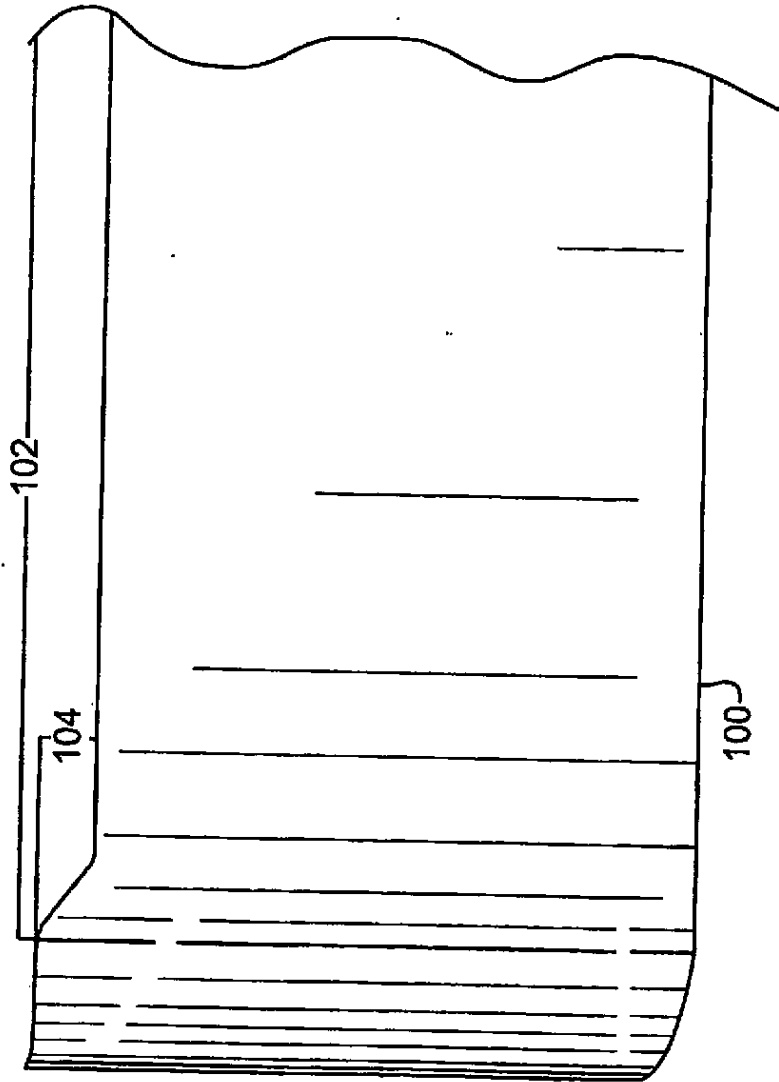
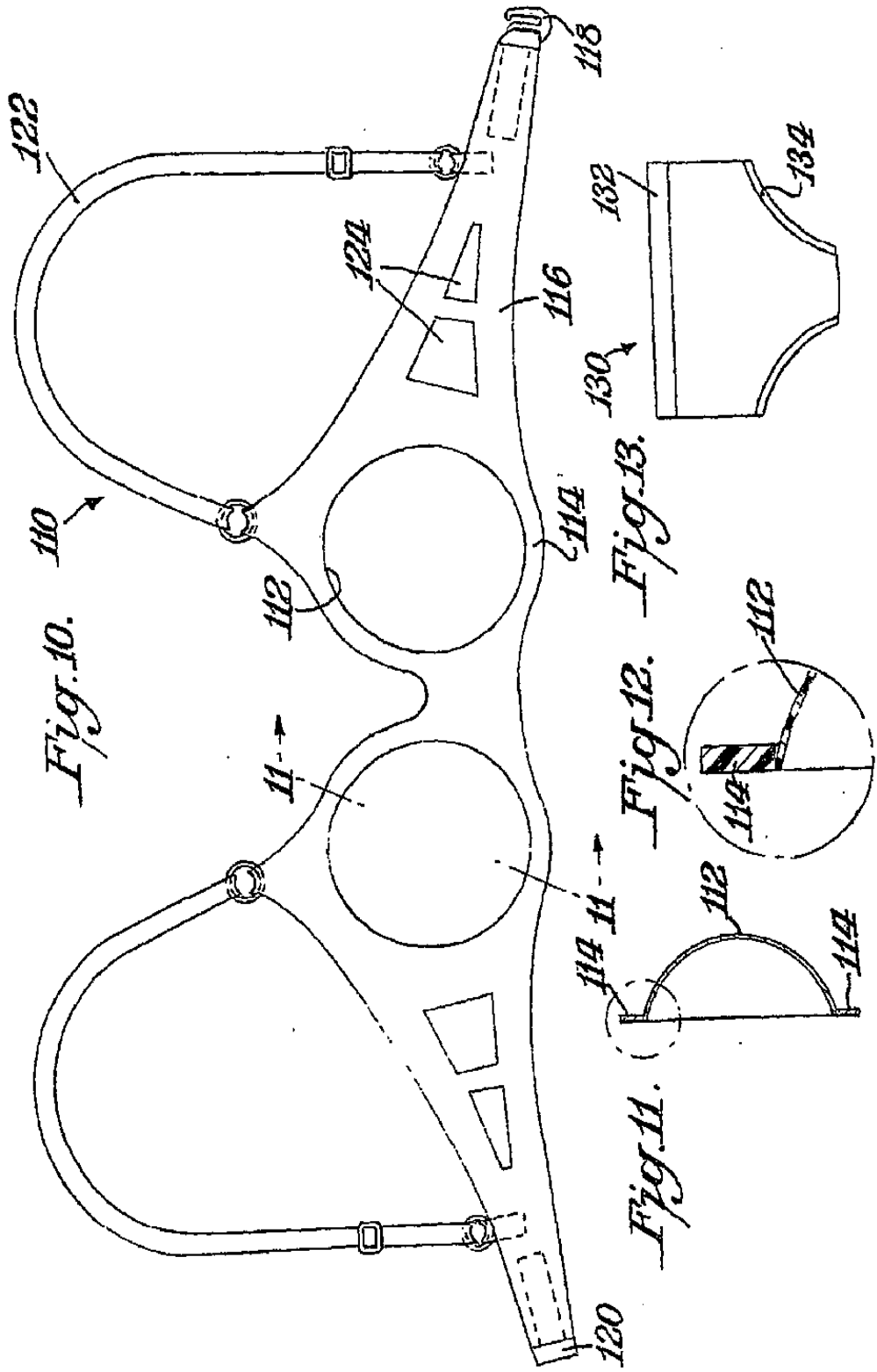


FIG. 9



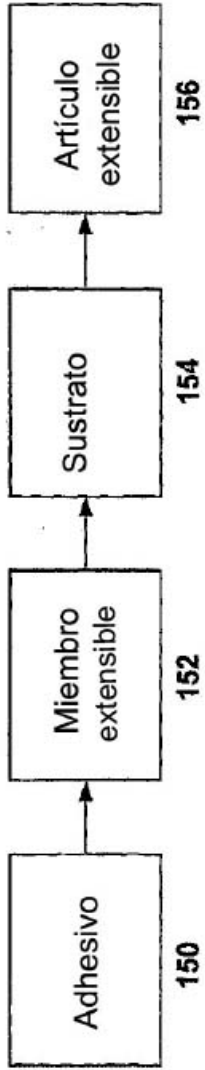


Figura 14

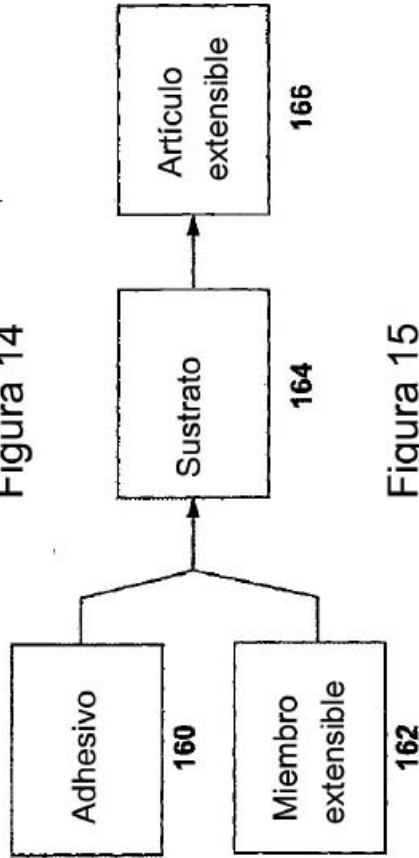


Figura 15

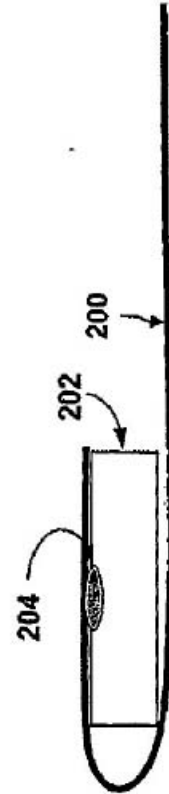


Figura 16

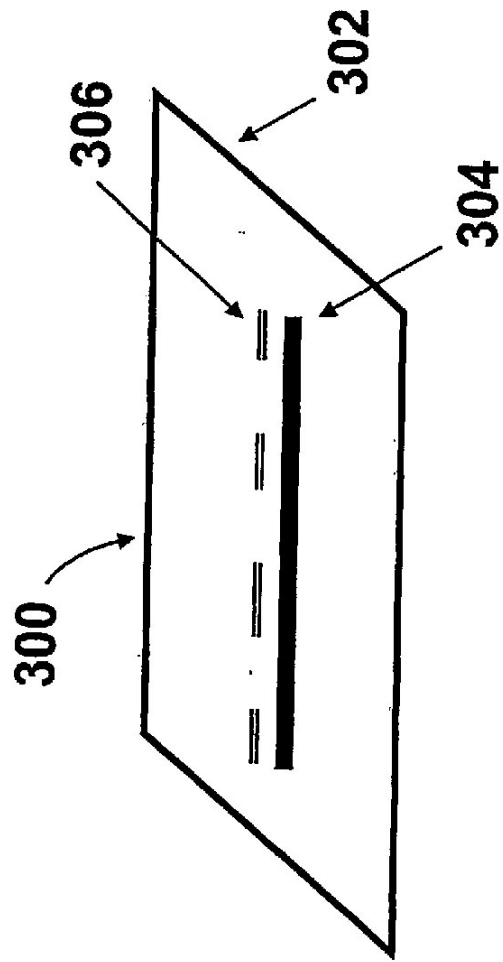


Figura 17