

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 098**

51 Int. Cl.:

C03C 25/32 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/70 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C03C 25/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2005 E 05000185 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1555250**

54 Título: **Composición de apresto**

30 Prioridad:

16.01.2004 DE 102004002527

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

18.12.2013

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim , DE**

72 Inventor/es:

**RISCHE, THORSTEN, DR.;
FELLER, THOMAS y
MEIXNER, JÜRGEN, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 435 098 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

Composición de apresto

La invención se refiere a nuevas composiciones de apresto, estables frente al amarilleo térmico, a su preparación y a su uso.

5 En el apresto de fibras de vidrio y de carbono se usan, tal como en el documento EP-A 792 900 entre otros, por ejemplo, dispersiones de PUR como componentes de aglutinante en la composición de apresto.

Debido a las temperaturas comparativamente altas en los procesos de recubrimiento y de secado así como en la combinación de las fibras de vidrio aprestadas en una matriz de plástico, que pueden ascender en algunos casos a más de 200 °C, aparece con frecuencia el amarilleo térmico indeseado de los recubrimientos producidos.

10 Por el estado de la técnica se conocen numerosos estabilizadores y aditivos que pueden reducir el amarilleo térmico de los aglutinantes. No obstante, en el campo de la dispersión de PUR acuosa, estos sistemas tienen un efecto inhibitor del amarilleo insuficiente o llevan a propiedades técnicas de aplicación peores de las dispersiones y recubrimientos, tal como un comportamiento de alargamiento a la tracción peor o escasas compatibilidades con respecto a otros componentes de laca o de apresto. Así mismo, los aditivos conocidos también tienden a la migración a partir de los recubrimientos producidos, de modo que con el transcurso del tiempo aparece un empañamiento indeseado y una estabilización del amarilleo disminuida.

15 El documento US-A 5.137.967 describe la preparación de dispersiones de PUR que contienen carboxilato, estables al respecto al amarilleo térmico, que se preparan según el denominado método de mezclado de prepolímero. Para la estabilización del amarilleo, se usa hidrazina para alargar la cadena del prepolímero y dimetilaminoetanol (DMAE) como amina de neutralización para los grupos ácido carboxílico.

20 En el documento DE 32 38 169 se describe un procedimiento para preparar dispersiones de PUR en el que se usa hidrazina o hidrazidas como aditivos o como alargadores de cadena. Se describen exclusivamente dispersiones de PUR aniónicas, carboxilato-funcionales según el procedimiento de mezclado de prepolímeros.

25 Se conocen básicamente hidrazinas e hidrazidas como alargadores de cadena en poliuretanos, por ejemplo por el documento US-A 4 147 679 o el documento DE-A 23 14 513. En algunos casos también se usan en mezclas con otros alargadores de cadena tales como diaminas (documento US-A 3 415 768). Sirven para mejorar la flexibilidad, dureza, resistencia y secado de los recubrimientos.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención consistía en proporcionar composiciones de apresto estables al amarilleo térmico o con bajo amarilleo térmico en comparación con los aprestos del estado de la técnica.

30 Se encontró entonces que los aprestos a base de dispersiones de PUR preparadas especialmente usando hidrazina como componente de alargamiento de cadena satisfacen las propiedades deseadas sin la adición de estabilizadores/aditivos externos especiales.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención composiciones de apresto que contienen

- I) una o varias dispersiones de poliuretano-poliurea (dispersiones de PUR)
- 35 II) eventualmente otras resinas formadoras de película
- III) eventualmente reticuladores
- IV) coadyuvantes y aditivos,

caracterizadas porque las dispersiones de PUR utilizadas en I) pueden obtenerse

- A) preparando en primer lugar un prepolímero de poliuretano que contiene grupo NCO mediante reacción de
 - 40 A1) poliisocianatos con
 - A2) polioles y/o poliaminas poliméricos con pesos moleculares promedio en número de 400 a 8000 g/mol,
 - A3) eventualmente compuestos de bajo peso molecular con pesos moleculares promedio en número de 17 - 400 g/mol seleccionados del grupo que consiste en mono- y polialcoholes, mono- y poliaminas así como aminoalcoholes,
 - 45 A4) compuestos reactivos con isocianato, de hidrofiliación iónica o potencialmente iónica y/o
 - A5) compuestos reactivos con isocianato, de hidrofiliación no iónica
 - A6) eventualmente en cetonas alifáticas como disolventes

con la condición de que en ninguno de los componentes A1) a A5) estén contenidos grupos amino primario o secundario;

B) disolviendo el prepolímero obtenido de la etapa A) en cetonas alifáticas o, siempre que la preparación se haya realizado ya en presencia de A6), diluyendo la disolución de prepolímero eventualmente mediante la adición adicional de cetonas alifáticas, y

C) haciendo reaccionar los grupos NCO aún libres del prepolímero con un componente de alargamiento de cadena que contiene

C1) hidrazina y/o hidrato de hidrazina y

C2) eventualmente compuestos que corresponden a la definición de los componentes A2), A3), A4) y/o A5), con la condición de que

- los compuestos del componente C2) presenten grupos amino primarios y/o secundarios,
- las cantidades totales de C1) y C2) estén dimensionadas de modo que se consiga un grado de alargamiento de cadena calculado del 101 al 150 % y
- la relación en peso de C1) y C2) esté dimensionada de tal manera que al menos el 40 % de los grupos isocianato libres se terminen con y/o estén alargados en su cadena con grupos amino del componente C1).

Son poliisocianatos adecuados del componente A1) poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos en sí conocidos por el experto, que pueden presentar también estructuras de iminooxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biuret, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea y/o carbodiimida. Estos pueden utilizarse en A1) individualmente o en cualquier mezcla entre sí.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos adecuados son di- y/o triisocianatos que son accesibles mediante fosgenación o según procedimientos libres de fosgeno, por ejemplo mediante la escisión térmica de uretano, del intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol, con grupos isocianato unidos de manera aralifática y/o aromática, tales como 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatohexano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (Desmodur® W, Bayer AG, Leverkusen), diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (triisocianatononano, TIN), ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H_6XDI), 1-isocianato-1-metil-3-isocianatometilciclohexano, 1-isocianato-1-metil-4-isocianatometilciclohexano, bis(isocianatometil)norbonano, 1,5-naftalenodiisocianato, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6- diisocianatotolueno (TDI) en particular el isómero 2,4 y el isómero 2,6 y las mezclas técnicas de los dos isómeros, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno, 1,3-bis(isocianato-metil)benceno (XDI) así como cualquier mezcla de los compuestos mencionados.

Preferentemente se utilizan en A1) poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente con exclusivamente grupos isocianato unidos de manera alifática y/o cicloalifática.

Se prefieren especialmente hexametildiisocianato, isoforondiisocianato y los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos así como mezclas de los mismos.

Es esencial que para la preparación de prepolímero en A2)-A5) se utilicen sólo aquellos compuestos que no presenten funciones amino primario y/o secundario. Por el contrario, en el contexto del alargamiento de cadena, en C2) pueden utilizarse compuestos que correspondan a las definiciones de los componentes A2)-A5), pero adicionalmente presentan grupos amino primarios y/o secundarios.

Poliolios o poliaminas poliméricos que corresponden a la definición del componente A2) proceden generalmente del grupo de los poliácridatos, poliésteres, polilactonas, poliéteres, policarbonatos, poliéstercarbonatos, poliacetales, poliolefinas y polisiloxanos y disponen preferentemente de una funcionalidad con respecto a funcionalidades reactivas frente a grupos NCO de 1,5 a 4,

Se prefieren especialmente poliolios poliméricos del tipo mencionado anteriormente con un peso molecular promedio en número de 600 a 2500 g/mol y con una funcionalidad OH de 2 a 3.

Policarbonatos que presentan hidroxilo que corresponden a la definición del componente A2) pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con dioles.

Como tales dioles se tienen en cuenta, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-

5 hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A pero también dioles modificados con lactona. Preferentemente el componente de diol contiene del 40 al 100 % en peso de hexanodiol, preferentemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, de manera especialmente preferente aquellos derivados que presentan además de grupos OH terminales, grupos éter o éster, tales como productos que se obtuvieron mediante reacción de 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferentemente de 1 a 2 moles, de caprolactona según en el documento DE-A 17 70 245 o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo para dar di- o trihexilenglicol. La preparación de estos derivados se conoce, por ejemplo, por el documento DE-A 15 70 540. También pueden utilizarse los poliéter-policarbonatodioles descritos en el documento DE-A 37 17 060.

Los hidroxilpolicarbonatos son preferentemente lineales, pero también pueden ramificarse sin embargo, mediante la incorporación de componentes polifuncionales, en particular polioles de bajo peso molecular. Para ello son adecuados por ejemplo glicerol, trimetilolpropano, hexano-1,2,6-triol, butano-1,2,4-triol, trimetilolpropano, pentaeritritol, quitol, manitol y sorbitol, metilglicósido y 1,3,4,6-dianhidrohexitoles.

15 Como polieterpolioles que corresponden a la definición del componente A2) son adecuados los politetrametilenglicolpoliéteres en sí conocidos en la química del poliuretano, que pueden prepararse, por ejemplo, por medio de la polimerización de tetrahidrofurano mediante apertura catiónica del anillo.

Además polieterpolioles adecuados son poliéteres tales como los polioles preparados usando moléculas iniciadoras de óxido de estireno, óxido de propileno, óxidos de butileno o epiclorhidrina, particularmente óxido de propileno.

20 Como poliesterpolioles que corresponden a la definición del componente A2) son adecuados por ejemplo productos de reacción de alcoholes polihidroxilados, preferentemente dihidroxilados y eventualmente de manera adicional trihidroxilados con ácidos carboxílicos polibásicos, preferentemente dibásicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los anhídridos de ácidos policarboxílicos correspondientes o los ésteres de ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores o mezclas de los mismos para preparar los poliésteres. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y eventualmente pueden estar substituidos por ejemplo con átomos de halógeno, y/o insaturados.

En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden añadirse compuestos que corresponden a la definición del componente A3) para terminar el prepolímero de poliuretano.

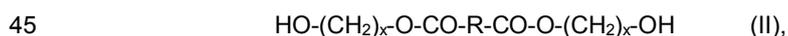
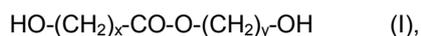
30 Son compuestos adecuados para ello, por ejemplo, monoaminas o monoalcoholes alifáticos con el intervalo de peso molecular mencionado con 1 a 18 átomos de C, tales como etanol, n-butanol, etilenglicol monobutiléter, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, dietilamina, dibutilamina, etanolamina, N-metiletanolamina, N,N-dietanolamina, aminas de la serie de M de Jeffamine® (Huntsman Corp. Europe, Bélgica) u óxidos de polietileno y óxidos de polipropileno aminofuncionales.

35 Además pueden usarse polioles, aminopolioles o poliaminas con un peso molecular promedio en número inferior a 400 g/mol en el procedimiento de acuerdo con la invención. A modo de ejemplo pueden mencionarse:

40 a) alcanodiolos y/o alcanotrioles, tales como etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,3-dimetilpropanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodiolos isoméricos de posición, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado [2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano], éster 2,2-dimetil-3-hidroxi propílico del ácido (2,2-dimetil-3-hidroxi propiónico), trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerol,

b) éterdioles, tales como dietilendiglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-butilenglicol o hidroquinonadihidroxietil éter,

c) ésterdioles de fórmulas generales (I) y II),



en las que

R es un resto alquileno o arileno con 1 a 10 átomos de C, preferentemente de 2 a 6 átomos de C,

x es de 2 a 6 e

y es de 3 a 5,

50 tal como, por ejemplo, éster del ácido δ -hidroxibutil- ϵ -hidroxi-caproico, éster del ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutírico, éster (β -hidroxietílico) del ácido adípico y éster bis(β -hidroxietílico) del ácido tereftálico), y

5 d) di- y poliaminas tales como 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,6-diaminohexano, 1,3- y 1,4-fenilendiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina, isoforondiamina, mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metil-pentametilendiamina, dietilentriamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y 1,4-xililendiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, óxidos de polietileno aminofuncionales u
 10 óxidos de polipropileno, que pueden obtenerse con el nombre Jeffamine®, serie D (Huntsman Corp. Europe, Bélgica), dietilentriamina y triilentetramina. Como diaminas en sentido de la invención son adecuadas también hidrazinas substituidas, tales como por ejemplo N-metilhidrazina, N,N'-dimetilhidrazina y sus homólogos así como dihidrazidas de ácido del ácido adípico, ácido β -metiladípico, ácido sebácico, ácido hidracrílico y ácido tereftálico, semicabazido-alquilenhidrazidas, tales como por ejemplo hidrazida del ácido β -
 15 semicarbazidopropiónico (por ejemplo, descrita en el documento DE-A 17 70 591), ésteres de semicarbazidoalquileno, tales como, por ejemplo, ésteres de 2-semicarbazidoetilcarbazona (por ejemplo, descritos en el documento DE-A 19 18 504) o también compuestos de aminosemicarbazona, tales como carbonato de β -aminoetilsemicarbazona (por ejemplo, descrito en el documento DE-A 19 02 931).

15 Por compuestos de hidrofiliación iónica o potencialmente iónica se entiende todos los compuestos que presentan al menos un grupo reactivo con isocianato así como al menos una funcionalidad, tal como, por ejemplo -COOY, -SO₃Y, -PO(OY)₂ (Y por ejemplo = H, NH₄⁺, catión metálico), -NR₂, -NR₃⁺ (R = H, alquilo, arilo), que, en interacción con medios acuosos entran en un equilibrio de disociación eventualmente dependiente del valor de pH y de esta manera pueden tener una carga negativa, positiva o neutra.

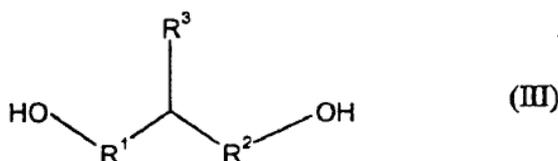
Grupos reactivos con isocianato preferidos son grupos hidroxilo o amino.

20 Compuestos de hidrofiliación iónica o potencialmente iónica que corresponden a la definición del componente A4 son, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sales de los mismos tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)- β -alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamino-propil- o
 25 butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamino- β -etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un aducto del IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1) y sales alcalinas y/o de amonio de los mismos; el aducto de bisulfito de sodio con but-2-eno-1,4-diol, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, descrito por ejemplo en el documento DE-A 2 446 440 (página 5-9, fórmula I-III), así como compuestos que contienen unidades estructurales
 30 que pueden convertirse en grupos catiónicos, por ejemplo a base de amina, tales como N-metil-dietanolamina, como componentes estructurales hidrófilos. Además puede usarse ácido ciclohexilaminopropanosulfónico (CAPS) tal como, por ejemplo, en el documento WO 01/88006, como compuesto que corresponde a la definición del componente A4).

35 Compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos son aquellos que disponen de grupos carboxilo o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio.

Los compuestos iónicos particularmente preferidos son aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como las sales de N-(2-amino-aminoetil)- β -alanina, del ácido 2-(2-amino-etilamino)etanosulfónico o del producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, ejemplo 1) así como del ácido dimetilolpropiónico.

40 Compuestos de hidrofiliación no iónica adecuados que corresponden a la definición del componente A5) son, por ejemplo, éteres de polioalquileno que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen un porcentaje del 30 % en peso al 100 % en peso de unidades estructurales que se derivan de óxido de etileno. Se tienen en cuenta poliéteres de estructura lineal con una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula general (III),



45 en la que

R¹ y R² significan independientemente entre sí, en cada caso, un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 8 átomos de C, que puede estar interrumpido por átomos de oxígeno y/o de nitrógeno, y

50 R³ representa un radical de poli(óxido de etileno) terminado en alcoxilo.

Compuestos de hidrofiliación no iónica son, por ejemplo también polieteralcoholes de poli(óxido de alquileno)

monohidroxilados que presentan de media estadística de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula, tal como son accesibles de manera conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª Edición, Volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim págs. 31-38).

- 5 Moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfúrico, monoalquil éteres de dietilenglicol tales como por ejemplo monobutil éter de dietilenglicol, alcoholes insaturados
10 tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisico, alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciclohexilamina así como aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Moléculas iniciadoras preferidas son
15 alcoholes saturados. De manera particularmente preferida se usa monobutil éter de dietilenglicol como molécula iniciadora.

Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son, en particular, óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden utilizarse en cualquier orden o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

- 20 En el caso de los polieteralcoholes de poli(óxido de alquileo) se trata de, o bien poliéteres de poli(óxido de etileno) o bien poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos cuyas unidades de óxido de alquileo se componen al menos al 30 % en moles, preferentemente al menos al 40 % en moles de unidades de óxido de etileno. Compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos monofuncionales que presentan al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

- 25 En el procedimiento se usa preferentemente una combinación de agentes de hidrofiliación iónicos y no iónicos que corresponden a las definiciones de los componentes A4) y A5). Se prefieren particularmente combinaciones de agentes de hidrofiliación no iónicos y aniónicos.

Para el alargamiento de cadena en la etapa C) se utilizan hidrazina y/o sus hidratos como componente C1). Se prefiere el uso de monohidrato de hidrazina.

- 30 Si se desea, en el componente C2) también pueden utilizarse extensores de cadena. Estos corresponden a las definiciones anteriores de los compuestos adecuados para A2) - A5) con la condición de que los compuestos utilizados en C2) presenten grupos -NH₂ y/o NH.

- 35 En el procedimiento se utiliza preferentemente del 7 al 45 % en peso de componente A1), del 50 al 91 % en peso de componente A2), del 0 al 30 % en peso de componentes A3), del 0 al 12 % en peso de componente A4), del 0 al 15 % en peso de componente A5), del 0,1 al 5,0 % en peso de C1) (referido a hidrazina pura, N₂H₄) y del 0 al 15 % en peso de C2), ascendiendo la suma de A4) y A5) del 0,1 al 27 % en peso y sumando la suma de todos los componentes el 100 % en peso.

- 40 En particular, en el procedimiento se utiliza del 10 al 30 % en peso de componente A1), del 65 al 90 % en peso de componente A2), del 0 al 10 % en peso de componente A3), del 0 al 10 % en peso de componente A4), del 0 al 15 % en peso de componente A5), del 0,1 al 3,0 % en peso de C1) (referido a hidrazina pura, N₂H₄) y del 0 al 10 % en peso de C2), ascendiendo la suma de A4) y A5) del 0,1 al 25 % en peso y sumando la suma de todos los componentes hasta el 100 % en peso.

- 45 De manera muy especialmente preferida, en el procedimiento se usa del 8 al 27 % en peso de componente A1), del 65 al 85 % en peso de componente A2), del 0 al 8 % en peso de componente A3), del 0 al 10 % en peso de componente A4), del 0 al 15 % en peso de componente A5), del 1,0 al 2,5 % en peso de C1) (referido a hidrazina pura, N₂H₄) y del 0 al 8 % en peso de C2), ascendiendo la suma de A4) y A5) del 0,1 al 25 % en peso y sumando la suma de los componentes hasta el 100 % en peso.

- 50 El procedimiento para la preparación de las dispersiones de PUR acuosas puede realizarse en una o varias etapas en fase homogénea o, en el caso de reacción de varias etapas, parcialmente en fase dispersa. Después de la poliadición llevada a cabo completa o parcialmente de A1 - A5) se realiza una etapa de dispersión, emulsión o disolución. A continuación se realiza eventualmente otra poliadición o modificación en fase dispersa.

Para la preparación de las dispersiones de PUR acuosas puede usarse el procedimiento de acetona conocido por el estado de la técnica o derivados del mismo. Un resumen de estos métodos se encuentra en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl, volúmenes de ampliación y de continuación a la 4ª Edición, Volumen E20, H. Bartl y J. Falbe, Stuttgart, New York, Thieme 1987, págs. 1671-1682). Se prefiere el procedimiento de acetona.

- 55 Habitualmente en la etapa de procedimiento A) los constituyentes A2) a A5), que no deberían presentar ningún grupo amino primario o secundario, y el componente de poliisocianato A1), para la preparación de un prepolímero de

poliuretano, se disponen completa o parcialmente y se diluyen eventualmente con un disolvente A6) miscible con agua pero inerte al isocianato y se calientan hasta temperaturas elevadas, preferentemente en el intervalo de 50 a 120 °C.

5 Disolventes adecuados son los disolventes cetofuncionales alifáticos habituales tales como, por ejemplo, acetona, butanona, que no sólo pueden añadirse al inicio de la preparación, sino también eventualmente en partes posteriormente. Se prefieren acetona y butanona. Es posible realizar la reacción a presión normal o a presión elevada, por ejemplo, por encima de la temperatura de ebullición a presión normal de un disolvente tal como, por ejemplo, acetona.

10 Además en el procedimiento pueden disponerse conjuntamente o añadirse posteriormente los catalizadores conocidos para acelerar la reacción de adición de isocianato, tales como por ejemplo trietilamina, 1,4-diazobis(2,2,2)-octano, óxido de dibutilestaño, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño, bis-(2-etilhexanoato) de estaño u otros compuestos organometálicos. Se prefiere dilaurato de dibutilestaño.

A continuación se añaden eventualmente los constituyentes de A1)-A5) no añadidos aún al inicio de la reacción.

15 En el caso de la preparación del prepolímero de poliuretano en la etapa A) la relación molar de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos con isocianato asciende a de 1,0 a 3,5, preferentemente de 1,1 a 3,0, de manera particularmente preferida de 1,1 a 2,5.

20 La reacción de los componentes A1) - A5) para dar el prepolímero se realiza parcial o completamente, pero preferentemente completamente. El grado de reacción generalmente se controla mediante el contenido en NCO de la mezcla de reacción. Para ello pueden efectuarse tanto mediciones espectroscópicas, por ejemplo, espectros de infrarrojo o de infrarrojo cercano, determinaciones del índice de refracción, como análisis químicos, tales como titulaciones, en muestras tomadas. De esta manera se obtienen prepolímeros de poliuretano, en sustancia o en disolución, que contienen grupos isocianato libres.

25 Después o durante la preparación de los prepolímeros de poliuretano de A1) y A2) a A5) se realiza, en caso de que no se haya llevado a cabo ya en las moléculas de partida, la formación de sal parcial o completa de los grupos de acción dispersante aniónicos y/o catiónicos. En el caso de grupos aniónicos se utilizan para ello bases tales como amoniaco, carbonato de amonio o hidrogenocarbonato de amonio, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, diisopropilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, hidróxido de potasio o carbonato de sodio, preferentemente trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropilamina.

30 La cantidad de sustancia de las bases se encuentra entre el 50 y el 100 %, preferentemente entre el 60 y el 90 % de la cantidad de sustancia de los grupos aniónicos. En el caso de los grupos catiónicos se utilizan éster dimetilico del ácido sulfúrico o ácido succínico. Si se usan sólo compuestos hidrofílicos no iónicamente A5) con grupos éter, se suprime la etapa de neutralización. La neutralización puede tener lugar simultáneamente con la dispersión, conteniendo ya el agua de dispersión el agente de neutralización.

35 A continuación, en otra etapa de procedimiento B), en caso de que no se haya realizado ya, o solo parcialmente, en A), el prepolímero obtenido se disuelve con ayuda de cetonas alifáticas tales como acetona o butanona.

En la etapa de procedimiento C) se hacen reaccionar el componente C1) así como posibles componentes C2) NH₂-y/o NH-funcionales con los grupos isocianato aún restantes. Esta extensión/terminación de cadena puede realizarse a este respecto o bien en disolvente antes de la dispersión, durante la dispersión, o bien en agua después de la dispersión.

40 Si para la extensión de cadena en C2) que utilizan compuestos que corresponden a la definición de A4) con grupos NH₂ o NH, la extensión de cadena de los prepolímeros se realiza preferentemente antes de la dispersión.

45 El grado de extensión de cadena, es decir, la relación de equivalentes de grupos reactivos con NCO de los compuestos utilizados para la extensión de cadena en C1) y eventualmente C2) con respecto a grupos NCO libres del prepolímero, se encuentra entre el 101 - 150 %, debiendo añadirse C1) en una cantidad tal que al menos el 40 %, preferentemente al menos el 50 % y de manera particularmente preferida al menos el 70 % de los grupos NCO hayan reaccionado con compuestos del componente C1).

También para la terminación del prepolímero, pueden usarse en C2) también monoaminas, tales como por ejemplo dietilamina, dibutilamina, etanolamina, N-metiletanolamina o N,N-dietanolamina.

50 Los componentes amínicos C1) y eventualmente C2) pueden utilizarse eventualmente en forma diluida con agua o con disolvente en el procedimiento de acuerdo con la invención, individualmente o en mezclas, siendo posible en principio cualquier orden de la adición.

Si se usan conjuntamente agua o disolventes orgánicos como diluyentes, entonces el contenido en diluyente asciende preferentemente a del 70 al 95 % en peso.

Para la extensión de cadena se prefiere añadir en primer lugar el componente C1) con los compuestos de C2) que

correspondan a la definición de A4) y sólo a continuación mezclar con los compuestos de C2) que correspondan a las definiciones de A2) y/o A3).

5 La preparación de las dispersiones de PUR se realiza habitualmente a partir de los prepolímeros después de la extensión de cadena (etapa C). Para ello el polímero de poliuretano disuelto y ampliado en su cadena o bien se introduce en el agua de dispersión eventualmente con fuerte cizalladura, tal como, por ejemplo, agitación fuerte, o bien, al contrario, el agua de dispersión se agita para dar las disoluciones de prepolímero. Se prefiere añadir el agua al prepolímero disuelto.

10 En principio, después de la paso de dispersión puede realizarse otra extensión de cadena mediante la adición de cantidades adicionales de C1) y C2), pero preferentemente se realiza la extensión de cadena exclusivamente antes de la dispersión.

El disolvente aún contenido en las dispersiones después de la etapa de dispersión normalmente después se elimina por destilación. Así mismo es posible una eliminación ya durante la dispersión.

Las dispersiones así obtenidas tienen un contenido de sólidos del 10 al 70 % en peso, preferentemente del 25 al 65 % en peso y de manera particularmente preferente del 30 al 65 % en peso.

15 Dependiendo del grado de neutralización y el contenido en grupos iónicos, la dispersión puede ajustarse de manera muy fina, de modo que tenga prácticamente el aspecto de una solución, aunque también son posibles ajustes gruesos que, así mismo, son suficientemente estables.

20 Además es posible modificar las dispersiones de PUR acuosas obtenidas mediante poliacrilatos. Para ello, en estas dispersiones de poliuretano se realiza una polimerización en emulsión de monómeros olefinicamente insaturados, por ejemplo ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes con 1 a 18 átomos de C, estireno, ésteres vinílicos o butadieno, tal como se describe por ejemplo en el documento DE-A 19 53 348, EP-A 0 167 188, EP-A 0 189 945 y EP-A 0 308 115.

Además de uno o varios dobles enlaces olefínicos, estos monómeros pueden contener también grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, epóxido, metilol o acetoacetoxilo.

25 Como resinas formadoras de película del componente II) son adecuadas los polímeros solubles, que pueden emulsionarse o dispersarse en agua en sí conocidos por el experto. Ejemplos son polímeros de poliéster o polímeros de poliéster que contienen grupos epóxido-funcionales, poliuretanos, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo tales como poli(acetato de vinilo), dispersiones de poliuretano, dispersiones de poliacrilato, dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato, dispersiones de poliviniléter o poliviniléster, dispersiones de poliestireno o poliacrilonitrilo. El contenido en sólidos de las resinas formadoras de película asciende normalmente a del 10 a 95 % en peso, preferentemente del 30 al 95 % en peso.

30 Las dispersiones de PUR del componente I) tal como también las resinas formadoras de película del componente II) pueden presentar grupos reactivos con respecto al componente de reticulación III).

35 Como reticuladores del componente III) pueden utilizarse poliisocianatos con grupos NCO eventualmente bloqueados y/o resinas de aminoreticulación tales como por ejemplo resinas de melamina. Se prefiere el uso de poliisocianatos bloqueados que pueden dispersarse en agua o solubles en agua hidrofílicos o hidrófilos en el componente de reticulación III).

En una forma de realización preferida de la invención, se usa conjuntamente, además del compuesto I), al menos un reticulador y/o resina formadora de película.

40 Como componente IV) se añaden coadyuvantes y aditivos a las composiciones de apresto. Estos pueden ser ligantes, lubricantes, antiestáticos, pero también los aditivos de recubrimiento de laca en sí conocidos por el experto, tales como colorantes, pigmentos, agentes de nivelación, agentes fotoprotectores y protectores contra el envejecimiento, absorbedores de luz UV, etc. Una recapitulación de estos se da en K.L. Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Ámsterdam, Londres, Nueva York, 1983, página 243-295.

45 Como ligantes en IV) pueden usarse los ligantes de silano conocidos tales como 3-aminopropiltrimetoxi- y/o trietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-glicidilpropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, o 3-metacriloxipropiltriethoxisilano. La concentración de los ligantes de silano en las composiciones de apresto de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 0,05 al 2 % en peso, de manera particularmente preferida del 0,15 al 0,85 % en peso, con respecto a la composición de apresto total.

Así mismo, las composiciones de apresto de acuerdo con la invención pueden comprender además uno o varios lubricantes no iónicos y/o iónico como parte del componente IV), tales como polialquilenglicoléteres de alcoholes grasos o aminas grasas, polialquilenglicoléteres y ésteres de glicerol de ácidos grasos con 12 a 18 átomos de carbono, polialquilenglicoles, amidas de ácidos grasos superiores con 12 a 18 átomos de carbono de

polialquilenglicoles y/o alquilenaminas, compuestos de nitrógeno cuaternarios, por ejemplo, sales de imidazolinio etoxiladas, aceites minerales y ceras. El lubricante o lubricantes se aplican preferentemente en una concentración total del 0,05 al 1,5 % en peso con respecto a la composición de apresto total.

5 Las composiciones de apresto de acuerdo con la invención pueden incluir también uno o varios antiestáticos como parte del componente IV). Ejemplos que pueden mencionarse son cloruro de litio, cloruro de amonio, sales de Cr(III), compuestos de titanio orgánicos, arilalquilsulfatos o sulfonatos, arilpoliglicoletersulfonatos o compuestos de nitrógeno cuaternario. Los antiestáticos se utilizan preferentemente en concentraciones del 0,01 al 0,8 % en peso.

10 La preparación de las composiciones de apresto puede realizarse mediante métodos en sí conocidos. Preferentemente se dispone agua en un recipiente de mezclado adecuado y, con agitación, se añade el aglutinante (componente I)), el endurecedor (componente III)) y a continuación el lubricante y eventualmente otros coadyuvantes del componente IV). Después de esto se ajusta el valor de pH a 5-7 y se añade un hidrolizado de un ligante del componente IV). Después de un tiempo de agitación adicional de 15 minutos, la composición de apresto ya está lista para usarse y puede aplicarse eventualmente después de ajustar el valor de pH.

15 Las composiciones de apresto pueden aplicarse sobre un sustrato adecuado y endurecerse por medio de cualquier método, por ejemplo por medio de aplicadores por pulverización o por rodillo.

20 Sustratos adecuados se seleccionan por ejemplo del grupo de metal, madera, vidrio, fibra de vidrio, piedra, minerales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles de los más diversos tipos, materiales textiles tejidos y no tejidos, piel, papel, fibras duras, paja y betún que eventualmente también pueden proveerse, de las capas de base habituales antes del apresto. Sustratos preferidos son fibras de vidrio, fibras de carbono, metales, materiales textiles y piel. Sustratos particularmente preferidos son fibras de vidrio.

25 Para las fibras de vidrio aprestadas son adecuados tanto los tipos de fibra conocidos, usados para la fabricación de seda de vidrio, tal como vidrio E, A, C y S de acuerdo con la norma DIN 1259-1, como los otros productos en sí conocidos de los productores de fibra de vidrio. Por los tipos de vidrio mencionados para la producción de fibras de vidrio sin fin, las fibras de vidrio E tienen la mayor importancia, para reforzar plásticos, debido a su ausencia de alcalinidad, su alta resistencia a la tracción y su alto módulo de elasticidad.

Se conoce el procedimiento de producción, el procedimiento de apresto y el procesamiento posterior de las fibras de vidrio y se describen, por ejemplo, en K.L. Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Ámsterdam, Londres, Nueva York, 1983.

30 Habitualmente, los aprestos se aplican sobre los filamentos de vidrio estirados a alta velocidad a partir de hileras, inmediatamente después de la solidificación, es decir, aun antes de que se enrolen. En cambio, es también posible aprestar las fibras a continuación en un baño de inmersión, después del proceso de hilatura. Las fibras de vidrio aprestadas pueden procesarse o bien en seco o bien en húmedo para dar, por ejemplo, vidrio cortado. El secado del producto final o intermedio se realiza a temperaturas entre 50 y 200 °C, preferentemente de 90 a 150 °C. Por secado en este contexto no solo se entiende la eliminación de otros constituyentes volátiles sino también, por ejemplo, la solidificación de los constituyentes del apresto. Solo después de finalizar el secado, el apresto se convierte en el material de recubrimiento acabado. El porcentaje de apresto asciende, con respecto a las fibras de vidrio aprestadas, preferentemente del 0,1 al 5,0 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 3,0 % en peso y muy preferentemente del 0,3 al 1,5 % en peso.

40 Como polímeros de matriz en los que puede incorporarse la fibra de vidrio aprestada así producida, pueden usarse una pluralidad de termoplásticos y polímeros endurecibles duroplásticos. Por ejemplo, son polímeros termoplásticos adecuados: poliolefinas tales como polietileno o polipropileno, poli(cloruro de vinilo), polímeros tales como copolímeros de estireno/acrilonitrilo, ABS, polimetacrilato, o polioximetileno, poliamidas aromáticas y/o alifáticas tales como poliamida-6 o poliamida-6,6, policondensados tales como policarbonato, poli(tereftalato de etileno), ésteres de poliario líquidos-cristalinos, poli(óxido de arileno), polisulfona, poli(sulfuro de arileno), poliarilsulfona, polietersulfona, poliariléteres o polietercetona o poliaductos tales como poliuretanos. Como polímeros endurecibles de manera duroplástica pueden mencionarse a modo de ejemplo: resinas epoxídicas, resinas de poliéster insaturadas, resinas fenólicas, resinas de amina, resinas de poliuretano, poliisocianuratos, resinas de combinación de epoxídicas/isocianurato, resinas de furano, resinas de cianurato y resinas de bismaleimida.

Ejemplos

50 Siempre que no se indique lo contrario, todos los datos de porcentaje han de entenderse como porcentaje en peso.

Diaminosulfonato:

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (al 45 % en agua)

55 La determinación de los contenidos en sólidos se realizó de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 3251. A menos que se mencione expresamente lo contrario, los contenidos en NCO se determinaron volumétricamente de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 11909. Los índices de amarillez se determinaron con ayuda del método CIELAB (norma DIN 5033).

Dispersión de reticulador:

Se dispusieron 147,4 g de un poliisocianato que contenía grupos biuret a base de 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido en NCO del 23,0 % a 40 °C. En el transcurso de 10 min se añadieron 121,0 g de poliéter LB 25 (poliéter monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno de peso molecular promedio en número 2250 g/mol, índice OH 25 mg de KOH/g, Bayer AG, Leverkusen, DE) con agitación. A continuación se calentó la mezcla de reacción hasta 90 °C y se agitó a esta temperatura hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico. Después de enfriar hasta 65 °C se añadieron por goteo en el transcurso de 30 min 62,8 g de butanonoxima con agitación, de modo que no se superara la temperatura de la mezcla de 80 °C. La dispersión se realizó a continuación mediante la adición de 726,0 g de agua (T = 20 °C) a 60 °C en el transcurso de 30 min. El tiempo de agitación posterior a 40 °C ascendió a 1 h.

Se obtuvo una dispersión acuosa estable en almacenamiento del poliisocianato bloqueado con un contenido en sólidos del 30,0 %.

Ejemplo 1: Ejemplo de comparación

Baybond® PU 401 (dispersión de PUR hidrofílica de manera aniónica y no iónica con un contenido en sólidos del 40 % y un tamaño de partícula medio de 100 - 300 nm, Bayer AG, Leverkusen, DE)

Ejemplo 2:

306,0 g de poliéster PE 170 HN (poliesterpoliol, índice OH 66 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número 1700 g/mol, Bayer AG, Leverkusen, DE), 13,5 g de poliéter LB 25 (poliéter monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno de peso molecular promedio en número 2250 g/mol, índice OH 25 mg de KOH/g, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 0,1 g de Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestano, Bayer AG, Leverkusen, DE) se calentaron hasta 65 °C. A continuación se añadió a 65 °C en el transcurso de 5 min una mezcla de 91,0 g de isoforondiisocianato y 71,0 g de acetona y se agitó a reflujo hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió en 353,2 g de acetona a 50 °C y a continuación se añadió una disolución de 12,4 g de hidrato de hidrazina y 40,5 g de agua en el transcurso de 10 min. Después de la adición de 17,7 g de diaminosulfonato en el transcurso de 5 min se dejó agitar posteriormente durante 15 min y se dispersó mediante la adición de 584,9 g de agua en el transcurso de 10 min. Le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento con un contenido en sólidos del 40,0 %.

Ejemplo 3:

1530,0 g de poliéster PE 170 (poliesterpoliol, índice OH 66 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número 1700 g/mol, Bayer AG, Leverkusen, DE), 67,5 g de poliéter LB 25 (poliéter monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno de peso molecular promedio en número 2250 g/mol, índice OH 25 mg de KOH/g, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 0,1 g de Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestano, Bayer AG, Leverkusen, DE) se calentó hasta 65 °C. A continuación se añadió a 65 °C en el transcurso de 5 min una mezcla de 537,1 g de Desmodur® W (bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metano, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 355,0 g de acetona y se agitó a reflujo hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió con 1766,0 g de acetona a 50 °C y a continuación se añadió una disolución de 50,0 g de hidrato de hidrazina, 51,0 g de isoforondiamina y 401,3 g de agua en el transcurso de 10 min. Después de la adición de 63,3 g de diaminosulfonato en el transcurso de 5 min se dejó agitar posteriormente durante 15 min y se dispersó mediante la adición de 2915,0 g de agua en el transcurso de 10 min. Le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento con un contenido en sólidos del 40,0 %.

Ejemplo 4:

1468,8 g de poliéster PE 170 HN (poliesterpoliol, índice OH 66 mg de KOH/g, de peso molecular promedio en número 1700 g/mol, Bayer AG, Leverkusen, DE), 64,8 g de poliéter LB 25 (poliéter monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno de peso molecular promedio en número 2250 g/mol, índice OH 25 mg de KOH/g, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 0,1 g de Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestano, Bayer AG, Leverkusen, DE) se calentaron hasta 65 °C. A continuación se añadió a 65 °C en el transcurso de 5 min una mezcla de 436,9 g de isoforondiisocianato y 340,8 g de acetona y se agitó a reflujo hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió con 1695,4 g de acetona a 50 °C y a continuación se añadió una disolución de 55,2 g de hidrato de hidrazina, 24,5 g de isoforondiamina y 319,0 g de agua en el transcurso de 10 min. Después de la adición de 60,8 g de diaminosulfonato en el transcurso de 5 min se dejó agitar posteriormente durante 15 min y se dispersó mediante la adición de 2714,1 g de agua en el transcurso de 10 min. Le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento con un contenido en sólidos del 40,0 %.

Ejemplo 5:

1453,5 g de poliéster PE 170 HN (poliesterpoliol, índice OH 66 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número 1700 g/mol, Bayer AG, Leverkusen, DE), 64,1 g de poliéter LB 25 (poliéter monofuncional a base de óxido de

5 etileno/óxido de propileno de peso molecular promedio en número 2250 g/mol, índice OH 25 mg de KOH/g, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 0,1 g de Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestaño, Bayer AG, Leverkusen, DE) se calentaron hasta 65 °C. A continuación se añadió a 65 °C en el transcurso de 5 min una mezcla de 432,3 g de isoforondiisocianato y 343,9 g de acetona y se agitó a reflujo hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió con 2298,5 g de acetona a 50 °C y a continuación se añadió una disolución de 40,6 g de hidrato de hidrazina, 48,5 g de isoforondiamina y 421,1 g de agua en el transcurso de 10 min. Después de la adición de 60,1 g de diaminosulfonato en el transcurso de 5 min se dejó agitar posteriormente durante 15 min y se dispersó mediante la adición de 2608,4 g de agua en el transcurso de 10 min. Le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento con un contenido en sólidos del 40,0 %.

Ejemplo 6:

15 1499,4 g de poliéster PE.170 HN (poliesterpoliol, índice OH 66 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número 1700 g/mol, Bayer AG, Leverkusen, DE), 66,2 g de poliéter LB 25 (poliéter monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno de peso molecular promedio en número 2250 g/mol, índice OH 25 mg de KOH/g, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 0,1 g de Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestaño, Bayer AG, Leverkusen, DE) se calentaron hasta 65 °C. A continuación se añadió a 65 °C en el transcurso de 5 min una mezcla de 446,0 g de isoforondiisocianato y 355,0 g de acetona y se agitó a reflujo hasta que, con ayuda de espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) se determinó en línea que se alcanzó el valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió con 1766,0 g de acetona a 50 °C y a continuación se añadió una disolución de 49,0 g de hidrato de hidrazina, 50,0 g de isoforondiamina y 443,0 g de agua en el transcurso de 10 min. Después de la adición de 62,0 g de diaminosulfonato en el transcurso de 5 min se dejó agitar durante 15 min y se dispersó mediante la adición de 2686,1 g de agua en el transcurso de 90 min. Durante la etapa de dispersión se realizó al mismo tiempo la eliminación del disolvente mediante destilación paralela a vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento con un contenido en sólidos del 40,0 %.

Ejemplo 7:

25 342,0 g de poliTHF 2000 (poliéter a base de tetrahidrofurano, índice OH 56 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número 2000 g/mol), 16,7 g de poliéter LB 25 (poliéter monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno de peso molecular promedio en número 2250 g/mol, índice OH 25 mg de KOH/g, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 0,1 g de Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestaño, Bayer AG, Leverkusen, DE) se calentaron hasta 65 °C. A continuación se añadió a 65 °C en el transcurso de 5 min una mezcla de 86,5 g de isoforondiisocianato y 67,5 g de acetona y se agitó a reflujo hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico. El prepolímero acabado se disolvió con 335,5 g de acetona a 50 °C y a continuación se añadió una disolución de 9,2 g de hidrato de hidrazina, 9,4 g de isoforondiamina y 73,7 g de agua en el transcurso de 10 min. Después de la adición de 15,0 g de diaminosulfonato en el transcurso de 5 min se dejó agitar posteriormente durante 15 min y se dispersó mediante la adición de 615,4 g de agua en el transcurso de 10 min. Le siguió la eliminación del disolvente mediante destilación a vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento con un contenido en sólidos del 40,0 %.

Ejemplo 8: Ejemplo de comparación

Dispersión de poliuretano acuosa de acuerdo con el documento DE-A 32 38 169, ejemplo 2, producido a través del procedimiento de mezcla de prepolímero. La extensión de cadena tuvo lugar así mismo con hidrato de hidrazina.

Ejemplo 9: Ejemplo de comparación

Dispersión de poliuretano acuosa preparada según el documento US-A 5.137.967, ejemplo 1, así mismo según el procedimiento de mezcla de prepolímero y con extensión de cadena con hidrato de hidrazina.

Ejemplos de aplicación

45 La tabla 1 reproduce en detalle las composiciones de apresto. La preparación de las composiciones se realizó tal como sigue: en un recipiente de mezclado se dispusieron la mitad de la cantidad de agua indicada y se añadieron con agitación uno tras otro las dispersiones de PUR de acuerdo con la invención, resinas formadoras de película, dispersión de reticulador y lubricante (Breox® 50-A 140, BP-Chemicals, GB). Después se ajustó el valor de pH con ácido acético a 5 - 7 y, según indicaciones del fabricante se añadió hidrolizado producido a partir de 3-aminopropil-trietoxisilano (A1100, UCC, Nueva York, EE.UU.) como disolución acuosa de ligante. Después de un tiempo de agitación adicional de 15 minutos, el apresto estaba listo para usar.

A continuación se aplicaron eventualmente después del ajuste del valor de pH a 5 - 7 las composiciones de apresto sobre fibras de vidrio. Las fibras de vidrio así aprestadas se cortaron y se secaron a continuación.

	Apresto 1 Comparación	Apresto 2	Apresto 3	Apresto 4	Apresto 5
Agua	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg
Dispersión de PUR	11,5 kg	11,5 kg	11,5 kg	11,5 kg	11,5 kg
Dispersión de reticulador	Ejemplo 1 3,5 kg	Ejemplo 2 3,5 kg	Ejemplo 3 3,5 kg	Ejemplo 4 3,5 kg	Ejemplo 5 3,5 kg
Ligante	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg
Lubricante	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg
Agua	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg
Total	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg
Índice de amarillez [YI]*	61	53	55	53	51

* Se refiere a las fibras de vidrio producidas con el apresto respectivo, cortadas y secadas

	Apresto 6	Apresto 7	Apresto 8** Comparación	Apresto 9** Comparación
Agua	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg
Dispersión de PUR	11,5 kg	11,5 kg	11,5 kg	11,5 kg
Dispersión de reticulador	Ejemplo 6 3,5 kg	Ejemplo 7 3,5 kg	Ejemplo 8 3,5 kg	Ejemplo 9 3,5 kg
Ligante	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg
Lubricante	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg
Agua	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg
Total	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg
Índice de amarillez [YI]*	50	56	63	67

* Se refiere a las fibras de vidrio producidas con el apresto respectivo, cortadas y secadas

** En la producción del apresto se utilizó directamente el ligante A1100; se prescindió de la producción de un hidrolizado

5 Los índices de amarillez determinados como medida del color amarillo de las fibras de vidrio aprestadas prueban que las fibras de vidrio aprestadas con las composiciones de apresto de acuerdo con la invención presentan un amarilleo térmico significativamente menor que las fibras de vidrio producidas con las composiciones de apresto del estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones de apresto que contienen

- 5 I) una o varias dispersiones de poliuretano-poliurea (dispersiones de PUR)
 II) eventualmente otras resinas formadoras de película
 III) eventualmente reticuladores
 IV) coadyuvantes y aditivos

caracterizadas porque las dispersiones de PUR utilizadas en I) pueden obtenerse

A) en primer lugar preparando un prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO mediante reacción de

- 10 A1) poliisocianatos con
 A2) polioles y/o poliaminas poliméricos con pesos moleculares promedio en número de 400 a 8000 g/mol,
 A3) eventualmente compuestos de bajo peso molecular con pesos moleculares promedio en número de 17
 - 400 g/mol seleccionados del grupo constituido por mono- y poli-alcoholes, mono- y poliaminas así como
 aminoalcoholes,
 15 A4) compuestos reactivos con isocianato, de hidrofiliación iónica o potencialmente iónica y/o
 A5) compuestos reactivos con isocianato, de hidrofiliación no iónica
 A6) eventualmente en disolventes inertes con la condición de que en ninguno de los componentes A1) a
 A5) estén contenidos grupos amino primarios o secundarios;

20 B) o bien disolviendo el prepolímero obtenido de la etapa A) en cetonas alifáticas o bien, siempre que la
 preparación se realizara ya en disolventes inertes, diluyendo su disolución eventualmente mediante adición
 adicional de cetonas alifáticas, y

C) haciendo reaccionar los grupos NCO aún libres del prepolímero con un componente de alargamiento de
 cadena que contiene

- 25 C1) hidrazina y/o hidrato de hidrazina y
 C2) eventualmente compuestos que corresponden a la definición de los componentes A2), A3), A4) y/o A5),
 con la condición que
- los compuesto del componente C2) contengan grupos amino primarios y/o secundarios,
 - las cantidades totales de C1) y C2) estén dimensionadas de manera que se consiga un grado de
 alargamiento de cadena calculado del 101 al 150 % y
 - la relación de cantidades de C1) y C2) esté dimensionada de manera que al menos el 40 % de los
 30 grupos isocianato libres se terminen con o que su cadena se alargue con grupos amino del
 componente C1).

2. Composiciones de apresto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** en la preparación de las
 dispersiones de PUR en la etapa B) y eventualmente la etapa A) se utiliza como disolvente acetona o butanona.

35 3. Composiciones de apresto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizadas porque** en la preparación de
 las dispersiones de PUR en las etapas A) - C) se utiliza del 8 al 27 % en peso de componente A1), del 65 % al 85 %
 en peso de componente A2), del 0 al 8 % en peso de componente A3), del 0 al 10 % en peso de componente A4),
 del 0 al 15 % en peso de componente A5), del 1,0 al 2,5 % en peso de C1) (referido a hidrazina pura, N₂H₄), y del 0
 al 8 % en peso de C2), la suma de A4) y A5) asciende a del 0,1 al 25 % en peso y la suma de los componentes
 asciende al 100 % en peso.

40 4. Cuerpos de moldeo y/o recubrimientos producidos usando composiciones de apresto de acuerdo con una de las
 reivindicaciones 1 a 3.

5. Substratos recubiertos con recubrimientos producidos usando composiciones de apresto de acuerdo con una de
 las reivindicaciones 1 a 3.

6. Fibras de vidrio producidas usando composiciones de apresto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3.