

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 271**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)

C09D 175/08 (2006.01)

C14C 11/00 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2009 E 09780621 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2321361**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano aniónico**

30 Prioridad:

08.08.2008 IT VA20080046

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

17.12.2013

73 Titular/es:

LAMBERTI SPA (100.0%)

Via Piave, 18

21041 Albizzate , IT

72 Inventor/es:

COSTA, GABRIELE;

AMICI KROUTILOVA, IRENA;

MERCATALI, STEFANIA y

LI BASSI, GIUSEPPE

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 435 271 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 aniónico.

5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano aniónico y a su uso como revestimiento para el recubrimiento de objetos rígidos o flexibles con el fin de obtener superficies opacas, de tacto suave.

Las dispersiones acuosas de la invención pueden ser utilizadas para acabados de cuero, para el tratamiento superficial de tejidos, papel, cartón, plástico, madera y metales.

10 Se describe un procedimiento de preparación de tales dispersiones acuosas de poliuretano acorde a uno de los aspectos fundamentales de la presente invención.

15 Estas dispersiones están completamente libres de disolventes y de los aditivos opacificantes normalmente utilizados, tales como sílice, silicatos o partículas poliméricas.

ESTADO DE LA TÉCNICA

20 La superficie de muchos artículos manufacturados, por ejemplo hechos de tejidos, cuero, papel, plástico, madera y metal, es tratada con el propósito de hacerla más homogénea, de protegerla del desgaste del tiempo o de la atmósfera y / o para mejorar ciertas propiedades estéticas, como la alta o baja opacidad, un tacto suave o rugoso, coloración, etcétera.

25 Normalmente, estos efectos se obtienen a través de la aplicación de dispersiones de polímeros que contienen varios aditivos específicos, como se menciona por ejemplo, en "Bronceado - teñido - acabado "cuarta edición, Bayer AG, p. 175-185 (1986).

30 En el caso de dispersiones de poliuretano, se puede obtener una mayor opacidad, por ejemplo, por la adición de partículas opacificantes. Estas partículas opacificantes pueden ser partículas de sílice, como se describe en la patente US 6,284,836, O partículas de polímero, como se describe en US 6,649,487.

Sin embargo, la adición de partículas heterogéneas tiene el inconveniente de desestabilizar las composiciones poliméricas y de aumentar la fragilidad de la película.

35 Además, durante la aplicación puede suceder una separación de los materiales heterogéneos, causando una consiguiente heterogeneidad del efecto óptico en la superficie del material tratado.

40 El uso de sílice amorfo o cristalino con el fin de aumentar el grado de opacidad en el artículo final fabricado es por otra parte peligroso para la salud de los operadores, si no se aplican cuidadosamente las medidas de salvaguardia necesarias.

Las partículas silíceas, debido a su extrema finura y la volatilidad, son de hecho objeto de estudios continuos de los institutos nacionales de investigación médica a causa el riesgo de enfermedades pulmonares que pueden provocar.

45 En la literatura se reportan muchos métodos que evitan el uso de la partículas opacizantes; US 2006/0111538, por ejemplo, describe el uso de composiciones a base de un poliuretano auto-reticulante que permite obtener productos con un brillo por debajo de 40.

50 Otra característica superficial que es cada vez más apreciada por el mercado es el efecto tacto suave o efecto terciopelo.

55 EP1,489,120, por ejemplo, describe una emulsión de poliuretano fotocurable que es capaz de producir películas con una buena estabilidad y tacto suave. También WO 2006/072080 describe una formulación de poliuretano útil para dar un efecto suave y sedoso ("tacto satinado y gomoso") en una superficie rígida. Para esta formulación, obtenido a partir de la reacción de una dispersión de poliuretano lúcido con un agente reticulante, un agente opacificante (SiO₂) se añade con el fin de obtener un revestimiento con un bajo grado de brillo (véase la Tabla 1).

60 El documento US 6 077 897 A da a conocer un proceso para producir una dispersión de poliuretano a base de agua preparada a partir de una mezcla de 88 g de PTMG, 32 g de IPDI, 1,2 g de DMPA que se hace reaccionar para formar un prepolímero (véase el ejemplo 1). Entonces se añade diamino/sulfonato de litio al prepolímero junto con agua para formar una dispersión a base de agua. Sin embargo, D1 no menciona el peso molecular de PTMG. Además, el porcentaje de poliuretano aniónico en la dispersión acuosa no se da a conocer.

65 El documento WO 2008/084041 da a conocer un proceso para la preparación de dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos libre de aminas volátiles útil para la preparación de revestimientos para cuero, papel, metales, textiles y plásticos. El ejemplo VI describe una dispersión acuosa de poliuretano obtenida a partir de PTMG (peso

molecular 1000), un diisocianato cicloalifático y ácido dimetilolpropiónico. El prepolímero de poliuretano se mezcla a continuación con agua y se hace reaccionar con hidrato de hidrazina. El tamaño de partícula medio de la dispersión acuosa es de 50,4 nm.

5 El documento WO 02/090413 A da a conocer dispersiones de poliuretano-poliurea acuosas a base de polioles de policarbonato y polioles de politetrametilenglicol, un procedimiento para su producción y su uso como composiciones de recubrimiento, en particular para sustratos flexibles, tales como los textiles y de cuero (ver página 1, 1.4-7). El ejemplo 8 describe una dispersión acuosa de poliuretano obtenida a partir de 76% en moles de PTMG (sobre la base de PTMG y PPO), ácido dimetilolpropiónico y HDI. La relación entre los grupos isocianato del IDH (0,36 moles) y la suma de los grupos OH reactivos (0,196 moles) es igual a 1,84. El prepolímero de poliuretano se mezcla a continuación con agua y se hace reaccionar con diamino-sulfonato. Por otra parte, el poliuretano-poliurea acuoso está presente en un 40% en peso de la dispersión acuosa. Sin embargo, el prepolímero de WO 02/090413 es preparado con un componente adicional, a saber, poliéter EOX (un polietilenglicol monofuncional). Por otra parte, WO 02/090413 no menciona el tamaño de partícula medio de la dispersión.

15 Se ha descubierto ahora, sorprendentemente, que es posible obtener una dispersión acuosa de un poliuretano aniónico, libre de disolventes orgánicos, que, sin aditivos opacificantes, sea capaz de dar lugar a películas durables de alta opacidad y tacto suave al tiempo.

20 El revestimiento obtenido por medio de la dispersión de la presente invención es muy innovadora, ya que el alto grado de opacidad se obtiene por medio de la dispersión estable y homogénea (o fácilmente re-dispersable) que no desarrolla sedimentos persistentes en el tiempo.

RESUMEN DE LA INVENCION

25 Es el objeto fundamental de la presente invención una dispersión acuosa que contiene de un 20 a un 50% de peso de un poliuretano aniónico preparado por la reacción de:

30 un prepolímero A) que contiene de 5 a 25 meq/100 g de peso seco de los grupos carboxílicos obtenidos a partir de:

- I) uno o más diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos;
- II) politetrametilenglicol con un peso molecular comprendido entre 500 y 3000 g / mol;
- 35 III) uno o más polioles aniónicos o potencialmente aniónicos que tengan dos o más grupos reactivos hacia el grupo isocianato y al menos un grupo carboxílico o carboxilato;
- IV) opcionalmente uno o más polioles no iónicos que tengan dos grupos hidroxilos reactivos y un peso molecular comprendido entre 80 y 2000;
- V) opcionalmente, uno o más polioles no iónicos que tengan más de dos grupos hidroxilos y un peso molecular comprendido entre 64 y 3000,

40 en proporciones tales que: a) la relación entre los grupos NCO del isocianato 1) y la suma de los grupos OH reactivos de II), III) y IV) es entre 1,2 y 2,5, b) el politetrametilenglicol representa en moles al menos el 70%, preferiblemente 90%, aún más preferiblemente 100% de la suma molar de los componentes II), IV y V), c) I), II), III) y IV) y V) es igual a 100% de los componentes del prepolímero

45 con

50 un extensor de cadena B) elegido entre las sales de diamino-sulfonato que tengan uno o más grupos de ácido sulfónico.

Las dispersiones acuosas de la presente invención tienen un tamaño de partícula medio por encima de 600 nm, y preferiblemente por encima de 1000 nm, y dan películas de alta opacidad.

55 La expresión "películas de alta opacidad" se refiere a películas con un brillo por debajo de 10 en un ángulo de 60 °, medido según el método estándar ISO 2813.

Otro objeto de la presente invención es un método para la preparación de dispersiones acuosas que contienen de 20 a 50% en peso de un poliuretano aniónico, con un tamaño de partícula medio por encima de 600 nm, preferiblemente por encima de 1000 nm, y capaces de producir películas de alta opacidad, que comprende las siguientes etapas:

- i) se prepara un prepolímero A) que contiene de 5 a 25 meq/100 g de peso seco de los grupos carboxílicos haciendo reaccionar:
 - 65 I) uno o más diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos;
 - II) politetrametilenglicol con un peso molecular comprendido entre 500 y 3000 g / mol;

III) uno o más polioles aniónicos o potencialmente aniónicos que tienen dos o más grupos reactivos frente al grupo isocianato y al menos un grupo carboxílico o carboxilato;

5 IV) opcionalmente uno o más polioles no iónicos que tienen dos grupos hidroxilos reactivos y un peso molecular comprendido entre 80 y 2000;

V) opcionalmente uno o más polioles no iónicos que tienen más de dos grupos hidroxilos y un peso molecular comprendido entre 64 y 3000,
 10 en proporciones tales que: a) la relación entre los grupos isocianato NCO de 1) y la suma de los grupos OH reactivos de II), III) y

15 IV) es entre 1,2 y 2,5, b) el politetrametilenglicol representa en moles de al menos 70%, preferiblemente 90%, aún más preferiblemente 100% de la suma molar de los componentes II), IV y V), c) la suma de I) , II), III) y IV) y V) es igual a 100% de los componentes del prepolímero

ii) el prepolímero se dispersa en agua por agitación;

20 iii) un extensor de cadena B) elegido entre sales de diamino-sulfonato que tengan uno o más grupos de ácido sulfónico se añade a la dispersión así obtenida y se deja reaccionar hasta que todos los grupos de isocianato desaparecen.

Según otro aspecto, la invención se refiere al uso de las dispersiones de poliuretano acuosas aniónicas antes mencionadas para el revestimiento de cuero, tejidos, papel, cartón, plástico, madera o metales con una película de alta opacidad.

25 El ejemplo 1 de US 6,077,897 describe un proceso para producir una dispersión de poliuretano a base de agua (dispersión WPU) por reacción de 88 g de politetrametilenglicol, 32 g de IPDI (que es un diisocianato cicloalifático), 1,2 g de DMPA (un poliol potencialmente aniónico que tiene dos o más grupos reactivos frente a la grupo isocianato y un grupo carboxílico), adición de diaminosulfonato de litio y adición de agua al sistema resultante.

30 Aunque el proceso y la dispersión del ejemplo 1 de US 6,077,897 tiene características en común con el proceso y dispersiones acuosas de la presente invención, es un hecho que en el Ejemplo 1 no se informa del contenido de poliuretano aniónico en la dispersión, ni del peso molecular de politetrametilenglicol o la relación entre los grupos isocianato NCO y los grupos OH reactivos en el prepolímero, ni de la cantidad de diaminosulfonato de litio.

35 Por lo tanto el ejemplo 1 de US 6,077,897 no puede ser considerado como una divulgación habilitante del proceso y dispersión acuosa de la presente invención. Por otra parte, la dispersión de WPU US 6,077,897 se utiliza para preparar electrolitos compuestos WPU / PEO (óxido de polietileno) y no revestimiento opaco de tacto suave.

40 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los ejemplos de diisocianatos útiles para la presente invención son 4,4 '- dicitclohexil-metano-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianato-metil-3 ,5,5-trimetilciclohexano (o diisocianato de isoforona), diisocianato de hexametileno, y mezclas de los mismos.

45 Los diisocianatos preferidos son 4,4 '-dicitclohexil-metano-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianato-metil-3 ,5,5-trimetilciclohexano (o diisocianato de isoforona) y diisocianato de hexametileno. Se prefiere politetrametilenglicol con un peso molecular comprendido entre 500 y 1500 para la realización de la presente invención. El componente IV) del prepolímero A) se elige entre polioles no iónicos que tengan un peso molecular comprendido entre 80 y 2.000 g / mol. Preferiblemente, los polioles no iónicos son polioles poliéteres o dioles que tengan un peso molecular por debajo de 150, como por ejemplo propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y mezclas de los mismos. El componente III) del prepolímero A) es un ácido carboxílico, preferentemente un ácido carboxílico que está sustituido en la posición 2 por dos grupos hidroximetilo; más preferiblemente, el componente III) es ácido dimetilopropanoico, ácido dimetilol butanoico o mezclas de los mismos.

55 El componente V) del prepolímero A) puede ser elegido entre polioles que tengan un peso molecular comprendido entre 64 y 1500 y una funcionalidad OH mayor que 2; ejemplos de sustancias utilizables serían glicerina, pentaeritritol, trimetilopropano y sus derivados, tales como polipropilenglicol trifuncional, trifuncional polibutadienos y poliésteres.

60 Se pueden obtener poliésteres trifuncionales a partir de reacciones de condensación de dioles con mezclas de ácidos difuncionales y trifuncionales, o de polioles con diácidos.

65 En el prepolímero A) la relación entre los grupos isocianato NCO de I) y la suma de los grupos OH reactivos de II), III) y IV) es entre 1,2 y 2,5, preferiblemente entre 1,5 y 2,4.

La cantidad de grupos carboxílicos en el poliuretano se mide en miliequivalentes (meq) de grupos COOH y / o COO- para 100 g de prepolímero; en los poliuretanos aniónicos de la presente invención, este valor está en el rango de 5 a 25, preferiblemente en el rango de 10 a 25, y los mejores resultados como el grado de opacidad se obtienen cuando este valor está comprendido entre 10 y 20.

5 En el método de la presente invención, la etapa i) se lleva a cabo preferiblemente en ausencia de disolventes orgánicos a una temperatura de reacción entre 40 y 110 ° C.

10 El prepolímero obtenido al final de la etapa i) normalmente se neutraliza, preferiblemente con aminas terciarias, como N-alquilmorfolina, tri-alquilamina, alkylalkanolamine, trialcanolamina y mezclas de los mismos, a una temperatura por debajo de 90 ° C.

La trietilamina, dimetiletanolamina y N-metilmorfolina son particularmente adecuados para este ámbito de aplicación.

15 La neutralización puede llevarse a cabo al final de la reacción de la síntesis del prepolímero (etapa i)), en ambiente anhidro, o durante la posterior dispersión en agua del prepolímero (etapa ii)).

El paso ii) se lleva a cabo añadiendo el prepolímero al agua (o al agua y al agente de neutralización) bajo agitación mecánica, opcionalmente en presencia de un emulsionante.

20 El emulsionante puede ser elegido entre los tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos.

Preferiblemente, el emulsionante es un tensioactivo no iónico.

25 Una especial característica de la dispersión que se obtiene al final de la etapa ii) es la alta dimensión de sus partículas, los cuales, de hecho, tienen un tamaño de partícula medio por encima de 600 nm, preferiblemente por encima de 800 nm y más preferiblemente por encima de 1000 nm.

30 El extensor de cadena B) es una sal de diamino-sulfonato con uno o más grupos de ácido sulfónico neutralizados y con al menos 2 átomos de hidrógeno activos hacia el grupo NCO, que se utilizan en una cantidad tal que al menos el 3%, preferiblemente de 3 a 50%, o más preferiblemente desde 5 a 50%, de los grupos NCO libres contenidos en el prepolímero A) reaccionan con ella; la sal de diamino-sulfonato se puede utilizar en mezcla con una diamina tensioactiva no iónica con hidrógenos activos hacia el grupo NCO, como por ejemplo, con hidrato de hidracina, etilendiamina y mezclas de los mismos.

35 Particularmente útil para la realización de la presente invención son el diamino-sulfonato de fórmula general X - NH - R1-NH-R2-SO3-Y+, donde R1, R2 pueden ser iguales o diferentes, y se eligen entre metileno, etileno, propileno, fenileno, X es H o - R2SO3-.

40 Los neutralizadores preferidos (Y+) del diamino-sulfonato son cationes de sodio, litio o potasio.

45 El paso iii), la extensión de la cadena llevada a cabo con el diamino-sulfonato aumenta la estabilidad y, sobre todo, la redispersabilidad (en caso de sedimentación en la parte inferior) de la dispersión, sin cambiar el tamaño de partícula de la dispersión del prepolímero: esto garantiza al mismo tiempo que las dispersiones preparadas de esta manera produzcan una película con alta opacidad. Ejemplos de diamino-sulfonato utilizables son sales de metales alcalinos de ácido 1,1-diamino metanosulfónico, de ácido 1,1 - di (aminoetil) etanosulfónico, de ácido 2- [(2-aminoetil) amino] etanosulfónico, de ácido 3 - [(2 -aminoetil) amino] propanosulfónico, de ácido diamino bencenosulfónico, ácido diamino metanosulfónico, ácido 1,1- diamino propanosulfónico, ácido 1,2- diamino propanosulfónico.

50 Preferiblemente, el componente B) se elige entre las sales de sodio de ácido 2 - [(2-aminoetil) amino] etanosulfónico, de ácido 3 - [(2-aminoetil) amino] propanosulfónico, o aductos y mezclas de los mismos. De acuerdo con una forma de realización preferida, el componente B) es la sal de sodio de ácido 2 - [(2-aminoetil) amino] etanosulfónico.

55 El paso iii) del método de la invención se lleva a cabo filtrando el componente B) en la dispersión del prepolímero A), bajo agitación, a temperatura por debajo de 40°C.

Después de este procedimiento se obtiene una dispersión lechosa de un poliuretano aniónico con un tamaño de partícula medio por encima de 600 nm.

60 Las partículas tienen un tamaño de partícula medio elevado pero controlada que garantiza, como se muestra en los ejemplos, estabilidad a lo largo del tiempo o una redispersabilidad de la dispersión final.

65 Después de la extensión la dispersión de poliuretano aniónico preparado con el procedimiento descrito anteriormente se puede espesar con la adición del oportuno espesante polimérico, preferentemente elegido entre los poliuretanos, o polímeros acrílicos, o los derivados de polisacáridos modificados.

La expresión espesante polimérico significa un polímero que dosificado en una concentración del 1% en peso es capaz de aumentar la viscosidad Brookfield ® de su solución acuosa en al menos 200 mPa*s .

5 Los espesantes más adecuados para esta invención son los que muestran un comportamiento reológico pseudoplástico, que son preferiblemente poliuretanos asociativos o polímeros acrílicos en una concentración comprendida entre 0,1 y 5% en peso de la dispersión.

10 Este engrosamiento garantiza una dispersión más estable aumentando al mismo tiempo el grado de opacidad de las películas que se pueden obtener de ella.

15 La viscosidad de la dispersión acuosa de poliuretano aniónico de la presente invención está comprendida, generalmente, entre 50 y 2000 mPa*s. Se pueden añadir aditivos no opacificantes a la dispersión acuosa del poliuretano aniónico así obtenida con el fin de mejorar de otro modo su rendimiento, por ejemplo, su capacidad de rodaje, oscurecimiento, o para el desarrollo de efectos "cáscaras de naranja" u "ojos de pescado" y la reducción de espuma. Algunos de estos aditivos no opacificantes se suministran por ejemplo por BYK Chemie o Evonik, como es conocido por los expertos en la técnica.

20 Ejemplos de aditivos de nivelación y anti-deslizante que se pueden añadir a la dispersión acuosa son los aditivos del tipo polisiloxano o silicona.

Las dispersiones acuosas de las presentes invenciones son estables o fácilmente re-dispersables.

25 Las dispersiones acuosas se definen como estables cuando permanecen homogéneas tras ser almacenadas en un frasco cerrado en un horno a 50°C durante 14 días.

Las dispersiones acuosas se definen re-dispersables cuando, almacenadas en un frasco cerrado en un horno a 50°C durante 14 días, desarrollan un sedimento que es dispersable por la simple agitación manual del frasco.

30 Las dispersiones aniónicas acuosas de poliuretano de la presente invención pueden ser reticuladas con todos los agentes reticulantes conocidos por los expertos en la técnica, tales como poliisocianatos hidrodispersables, poliaziridinas, carbodiimidas, epoxisilanos.

35 Los agentes reticulantes se añaden generalmente en una cantidad comprendida entre 1 y 10% en peso seco de la dispersión.

La reticulación no modifica la opacidad de las películas que se obtienen a partir de las dispersiones, pero puede ser útil con el fin de aumentar las propiedades mecánicas y químicas de las películas.

40 Tras aplicación por aspersion en una cartón negro brillante, la película formando dispersiones aniónicas acuosas de poliuretano de la presente invención tiene un brillo por debajo de 10, medida a 60°, como se indica en el método de la norma ISO 2813, y es ventajosamente utilizable en el acabado del cuero, el recubrimiento superficial de tejidos y de papel y en el revestimiento de plásticos, tales como policarbonatos y PVC, madera y metales.

45 Los materiales recubiertos con películas obtenidas a partir de las dispersiones acuosas de la invención se pueden utilizar en interiores de automóviles para cubrir las instrumentaciones o la cara interna de las puertas del vehículo, en productos electrónicos, como teléfonos móviles, i-pod ® y PDA.

50 Las películas obtenidas a partir de las dispersiones, mediante la aplicación de al menos 3 g / m², preferiblemente de 5 a 10 g/m² de poliuretano aniónico, muestran una alta opacidad y tacto suave, sin utilizar aditivos opacificantes sólidos.

55 En los ejemplos siguientes se describe la preparación de dispersiones acuosas de acuerdo con la presente invención (Ejemplo Ia y Ib) y dispersiones acuosas preparadas utilizando componentes o cantidades de reactivos diferentes de los indicados en la presente invención (Ejemplos de II a V).

El tamaño de partícula de las dispersiones se ha medido por medio de espectroscopía de correlación láser (LCS) con un Coulter N4 Plus a temperatura 25°C y el ángulo de 90°.

60 La materia seca se ha determinado con un secador IR, Mettler Toledo HB 43, a una temperatura de 160 ° C.

La calidad del proceso se determina también por la filtración de la dispersión final por un lienzo de 300 micras; el comportamiento durante la filtración ha sido clasificado con una escala de 1-3 (1 - y sin residuos, rápido; 2 - residuos finos, 3 - formadores de película residuos).

65 La estabilidad se ha determinado por medio de un ensayo de envejecimiento en el horno durante 14 días a 50°C y se clasifican en una escala de 1 a 4 (1 - estable, 2 - sedimento, 3 - sedimento y la separación parcial de agua, 4 -

separación total). La redispersabilidad de la dispersión también se ha estimado después de la prueba de envejecimiento en horno (sí = dispersa después de agitación manual de la jarra, no = no se dispersa después de agitación manual del frasco).

- 5 El brillo se ha determinado por medio de la aplicación en un tarjeta negra y medido a 60 °, siguiendo el método ISO estándar indicado anteriormente.

10 En un ejemplo aplicativo la comparación entre los resultados de un tratamiento de acabado sobre un sustrato de cuero se llevó a cabo utilizando un producto comercial combinado con un opacificante de sílice o con la dispersión obtenida en el ejemplo tal y como se muestra en la invención. La solidez al frote húmedo y seco, la resistencia al plegado, el punto de negro, el brillo y el efecto suave al tacto han sido determinados.

15 Las resistencias al frote húmedo y seco se han determinado con un PROBADOR VESLICRUB FASTENSS VESLIC UITA / 450 siguiendo el método estándar ISO 11640.

En la prueba de doblez la pieza de piel es plegada varias veces tras el secado con el fin de estimar la rigidez y blanqueo.

20 La opacidad se determina como brillo a un ángulo de 60°.

El efecto de tacto suave se determina por una prueba de panel.

EJEMPLOS

- 25 Los siguientes materiales, como se reproducen más abajo, se utilizaron en los ejemplos descritos después.

Macrodiol 1 = peso molecular de poli (éter de tetrametileno) glicol, 1000 g / mol.

30 Macrodiol 2 = polipropileno glicol, peso molecular 1000.

Macrodiol 3 = poli (adipato-ftalato-1,6-hexano) diol, peso molecular 1000,

Ácido = ácido dimetilolpropanoico, peso molecular 134,20,

35 Diisocianato = Diisocianato de isoforona de peso molecular 222,30 (IPDI), diamina 1 = hidrato de hidrazina, PM 32,01 (II),

Diamina 2 = 2 - [(2-aminoetil) amino] sal sódica del ácido etanosulfónico, PM 222 (SVE),

40 Espesante 1 = poliacrílico, SIPACRIL DE 2723, (Lamberti SpA, Italia) Espesante 2 = poliuretano, VISCOLAM 1022, (Coatex, Francia)

Compuesto de sílice amorfo = LAMFILLER 4067, sílice, agua dispersa (Lamberti SpA, Italia)

45 Amina = trietilamina, PM 101,15 (TEA)

Surfactante = etoxilado de alcohol lineal C₁₀-C₁₆, 8 moles de grupos etoxi. Ejemplo Ia, Ib

Preparación de una dispersión aniónica de acuerdo con el procedimiento descrito.

Tabla 1 - Formulaciones (ejemplos según la invención)

| | Ejemplo Ia | | Ejemplo Ib | |
|------------------------|------------|------|------------|------|
| | g | mmol | g | mmol |
| Macrodiol 1 | 181,8 | 220 | 181,8 | 220 |
| Macrodiol 2 | - | - | - | - |
| Ácido | 6,9 | 62 | 6,9 | 62 |
| Diisocianato | 98,5 | 536 | 98,5 | 536 |
| Agua | 543,0 | - | 543,0 | - |
| Diamina 1 | 31,5 | 191 | 31,5 | 191 |
| Diamina 2 | 27,7 | 51 | 27,7 | 51 |
| Espesante 1 | 20,0 | - | - | - |
| Espesante 2 | - | - | - | - |
| Contenido de sólidos,% | 32 | | 32 | |
| Rm(NCO / OH) | 1,9 | | 1,9 | |
| meq/100 g de sólido | 16,5 | | 16,5 | |

- 5 Se cargan 181,8 g (220 mmol) de macrodiol, 6,9 g (62 mmol) de ácido y 0,1 g de ácido fosfórico (concentración 85%) en un reactor equipado con un termómetro, agitador y condensador, bajo una atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.
- 10 Se añaden 98,5 g (536 mmoles) de diisocianato bajo agitación después de aproximadamente 10 minutos de homogeneización de la mezcla a 40 ° C.
- La mezcla de reacción se calienta a continuación y se mantuvo durante 60 minutos a 60°C.
- 15 La reacción se lleva a cabo a 80 ° C, hasta que el contenido de grupos NCO en el prepolímero es 6,12%.
- La valoración de los grupos de isocianato residuales se ha determinado en este y todos los otros ejemplos según la norma ASTM D2572.
- 20 Una vez alcanzado el valor requerido de grupos NCO , el prepolímero se enfría.
- Aproximadamente a 75°C se añaden 5,3 g del agente de neutralización trietilamina (62 mmoles) bajo agitación.
- 25 Después de aproximadamente 10 minutos, el prepolímero se dispersa en 543 g de agua desmineralizada bajo fuerte agitación y la temperatura por debajo de 35°C. La extensión se lleva a cabo la adición de diamina 1 y 2 diamina como se describe en la Tabla 1 a temperatura por debajo de 35°C.
- 30 La dispersión de poliuretano obtenida se filtra luego con un lienzo 300 micras y se lleva a un contenido seco de 32% (ejemplo Ib). En el ejemplo Ia, antes de ser filtrada, la dispersión se espesa con 20,0 g de Espesante 1 diluido en agua 1/4.
- Ejemplos II – V
- 35 Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo Ia, pero se modifican las relaciones y las materias primas, como se muestra en la Tabla 2.
- Las dispersiones obtenidas se espesan con 15,0 g de Espesante 1,25% en agua, y 5,0 g de Espesante 2.
- 40 El diámetro de las partículas, el contenido sólido, la calidad de la filtración, la estabilidad y la re-dispersabilidad de las dispersiones obtenidas y el brillo a 60° de película sobre un cartón negro brillante se reportan en la Tabla 3.

Tabla 2 - (Ejemplos comparativos II-V)

| | Ejemplo II | | Ejemplo III | | Ejemplo IV | | Ejemplo V | |
|-------------------------|------------|------|-------------|------|------------|------|-----------|------|
| | g | mmol | g | mmol | g | mmol | g | mmol |
| Macrodiol 1 | 212,5 | 220 | - | - | 199,2 | 119 | - | - |
| Macrodiol 2 | - | - | 212,3 | 220 | - | - | - | - |
| Macrodiol 3 | - | - | - | - | - | - | 212,0 | 220 |
| Ácido | 7,8 | 55 | 7,8 | 60 | 15,3 | 68 | 7,8 | 60,0 |
| Diisocyanato | 112,0 | 522 | 114,1 | 532 | 125,3 | 337 | 114,0 | 532 |
| Agua | 602,4 | - | 612 | - | 565,8 | - | 569,8 | - |
| Diamina 1 | 49,8 | 247 | 38,0 | 189 | 34,0 | 97 | 40,5 | 202 |
| Diamina 2 | - | - | 32,1 | 50 | 49,6 | 45 | 24,1 | 38 |
| ESPELANTE 1 | 15,0 | - | 15,0 | - | 15,0 | - | 15,0 | - |
| ESPELANTE 2 | 5,0 | - | 5,0 | - | 5,0 | - | 5,0 | - |
| Contenido de sólidos, % | 32 | | 32 | | 32 | | 32 | |
| Rm(NCO / OH) | 1,9 | | 1,8 | | 1,9 | | 1,9 | |
| meq/100 g de sólido | 15,1 | | 16,5 | | 32,5 | | 16,5 | |

Los prepolímeros de los ejemplos IV y V se prepararon con 4% de disolvente (N-metil-pirrolidona).

5

Tabla 3 - Características de las dispersiones

| Ejemplo | I | Ib | II | III | IV | V |
|--|------|------|-----|------|------|------|
| Partículas de diámetro, nm | 1300 | 1200 | 850 | 85 | 55 | 70 |
| CONTENIDO SÓLIDO% | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| FILTRACIÓN * | 1 | 1 | 3 | 3 | 1 | 1 |
| ESTABILIDAD ** | 1 | 2 | 3 | 3 | 1 | 1 |
| Redispersabilidad *** | - | sí | no | sí | - | - |
| BRILLO 60° | 0,5 | 0,6 | 0,6 | 25,5 | 79,6 | 18,7 |
| * 1 - sin dejar residuos, rápido, 2 - residuos finos, 3 - resto formador de película ** 1 - estable, 2 - sedimento, 3 - sedimento y separación parcial de agua, 4 - coagulación, separación total *** Sí - después de agitación manual del frasco, no - no vuelve a dispersarse después de agitación manual del frasco | | | | | | |

EJEMPLO DE APLICACIÓN

10

[0101] Se compararon las propiedades mecánicas de dos cueros tratados con dispersiones de poliuretano. Las dispersiones utilizadas fueron: i) dispersión de poliuretano brillante - producto comercial de Lamberti SpA (Rolflex D148) mezclado con 3% en peso de sílice con respecto al contenido de materia seca de la dispersión (cuero 2) y ii) la misma Rolflex D148 con la adición de la dispersión obtenida en el Ejemplo I bis (cuero 1). La cantidad de la dispersión obtenida en el Ejemplo la utilizada para el cuero 1 se hace es con el fin de obtener dos cueros con el mismo grado de opacidad.

15

[0102] El cuero tratado con la dispersión de la opacificante muestra mejores propiedades en comparación con el agente opacificante estándar a base de sílice, en particular para la solidez al frote, tanto en seco como en húmedo, y

la resistencia al plegado (véase la Tabla 4).

Tabla 4 - Comparación entre las propiedades de la piel tratadas con la resina que contiene agente opacificante de acuerdo con la invención y un estándar basado en sílice.

5

| Ejemplo | Cuero 1 | Cuero 2 |
|--|----------------|----------------|
| Solidez al frote (seco) después de 50 frotamientos | no pulido | pulido |
| Solidez de frotamiento (húmedo) | 160 | 100 |
| Resistencia al plegado | 1 | 0 |
| Tacto | suave | suave |
| 0 ... similar a la muestra comparativa | | |
| 1 ... mejor que la muestra comparativa | | |

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa con un tamaño medio de partícula por encima de 600 nm que contiene de 20 a 50% en peso de un poliuretano aniónico preparado por la reacción de;
- 5 un prepolímero aniónico A) que contiene de 5 a 25 meq por 100 g de materia seca de los grupos carboxílicos preparados a partir de:
- 10 I) uno o más diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos;
- II) politetrametilenglicol con un peso molecular comprendido entre 500 y 3000 g / mol;
- 15 III) uno o más polioles aniónicos o potencialmente aniónicos que tienen dos o más grupos reactivos hacia el grupo isocianato y al menos un grupo carboxílico o carboxilato;
- 15 IV) opcionalmente uno o más polioles no iónicos que tienen dos grupos hidroxilos reactivos y el peso molecular comprendido entre 80 y 2000;
- 20 V) opcionalmente uno o más polioles no iónicos que tienen más de dos grupos hidroxilos y un peso molecular comprendido entre 64 y 3000,
- 25 en proporciones tales que: a) la relación entre los grupos NCO del isocianato 1) y la suma de los grupos OH reactivos de II), III) y IV) es entre 1,2 y 2,5, b) politetrametilenglicol representa en moles al menos el 70% de la suma molar de los componentes II), IV y V), c) la suma de I), II), III) y IV) y V) es igual a 100% de los componentes de prepolímero
- con
- 30 un extensor de cadena B) elegido entre sales de diamina-sulfonato que tienen uno o más grupos de ácido sulfónico.
2. Dispersión acuosa de la reivindicación 1) en el que el poliuretano aniónico se prepara por reacción de un prepolímero aniónico A) que contiene de 10 a 25 meq por 100 g de materia seca de los grupos carboxílicos.
- 35 3. Dispersión acuosa de la reivindicación 2) en el que el prepolímero A) contiene de 10 a 20 meq por 100 g de materia seca de los grupos carboxílicos.
4. Dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones de 1) a 3) en la que el extensor de cadena B) está en una cantidad tal que al menos 3% de grupos NCO libres en el prepolímero A) reacciona con él.
- 40 5. Dispersión acuosa según la reivindicación 4) en el que los polioles no iónicos IV) son dioles con un peso molecular por debajo de 150 o poliéter polioles.
- 45 6. Dispersión acuosa de las reivindicaciones 4) o 5) en la que politetrametilenglicol representa en moles al menos el 90% de la suma molar de los componentes II), IV) y V) del prepolímero A).
7. Dispersión acuosa de las reivindicaciones 4) en la que el politetrametilenglicol representa en moles el 100% de la suma molar de componente II), IV) y V) del prepolímero A).
- 50 8. Dispersión acuosa de la reivindicación 6) o 7) que tiene un tamaño de partícula medio por encima de 1000 nm.
9. Dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que contienen de 0,1 a 5% en peso de un polímero espesante.
- 55 10. Método para la preparación de dispersiones acuosas que contienen de 20 a 50% en peso de un poliuretano aniónico que tiene un tamaño de partícula medio por encima de 600 nm y capaces de producir películas de alta opacidad que comprende las siguientes etapas;
- 60 i) un prepolímero A) que contiene de 5 a 25 meq por 100 g de grupos carboxílicos se prepara y reacciona con:
- I) uno o más diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos;
- II) politetrametilenglicol con un peso molecular comprendido entre 500 y 3000 g / mol;
- 65 III) uno o más polioles aniónicos o potencialmente aniónicos que tienen dos o más grupos reactivos frente al grupo isocianato y al menos un grupo carboxílico o carboxilato;

- IV) opcionalmente uno o más polioles no iónicos que tienen dos grupos hidroxilos reactivos y un peso molecular comprendido entre 80 y 2000;
- 5 V) opcionalmente uno o más polioles no iónicos que tienen más de dos grupos hidroxilos y un peso molecular comprendido entre 64 y 3000, en proporciones tales que: a) la relación entre los grupos isocianato NCO de 1) y la suma de los grupos OH reactivos de II), III) y
- 10 IV) es entre 1,2 y 2,5, b) el politetrametilenglicol representa en moles al menos el 70%, preferiblemente el 90%, más preferiblemente el 100% de la suma molar de los componentes II), IV y V), c) la suma de la I), II), III) y IV) y V) es igual a 100% de los componentes del prepolímero
- 15 ii) el prepolímero se dispersa en agua bajo agitación;
- 20 iii) un extensor de cadena B) elegida entre sales de diamino-sulfonato que tienen uno o más grupos de ácido sulfónico se añade a la dispersión así obtenida en una cantidad tal que al menos el 3% de los grupos NCO libres en el prepolímero A) reacciona con él y se deja reaccionar hasta que todos los grupos de isocianato desaparecen.
- 25 11. Método para la preparación de dispersiones acuosas de la reivindicación 10) en el que el prepolímero A) preparado en la etapa i) contiene de 10 a 25 meq/100 g de grupos carboxílicos.
- 30 12. Método para la preparación de dispersiones acuosas de la reivindicación 11) en el que el prepolímero A) preparado en la etapa i) contiene de 10 a 20 meq/100 g de grupos carboxílicos.
- 35 13. Método para la preparación de dispersiones acuosas de cualquiera de las reivindicaciones de 10) a 12) en el que en la etapa iii) el extensor de cadena B) se añade en una cantidad tal que entre el 3 y el 50% de los grupos NCO libres contenidos en el prepolímero A) reaccionan con ella.
14. Método para la preparación de dispersiones acuosas de la reivindicación 13) en el que en la etapa iii) se añade el extensor de cadena B) en una cantidad tal que entre el 5 y el 50% de los grupos NCO libres contenidos en el prepolímero A) reaccionan con ella.
15. El uso de dispersiones acuosas como las descritas en las reivindicaciones de la 1) a 9) para el revestimiento de cuero, telas, papel, cartón, plástico, madera o metales con películas de alta opacidad.