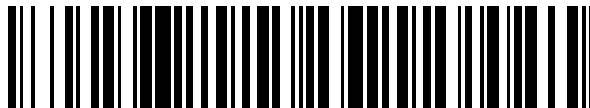


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 426**

51 Int. Cl.:

D06M 15/05 (2006.01)

D06M 15/09 (2006.01)

D06M 15/564 (2006.01)

D06N 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2011 E 11716943 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2567019**

54 Título: **Procedimiento de recubrimiento de materiales textiles**

30 Prioridad:

16.09.2010 EP 10177050
07.05.2010 WO PCT/CN2010/000641

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

IRNICH, ROLF y
ZHAO, XUEHUI

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 458 426 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

Procedimiento de recubrimiento de materiales textiles

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de materiales textiles recubiertos en el que se pone en contacto en primer lugar un sustrato textil con una dispersión acuosa que comprende al menos una sal inorgánica y al menos una celulosa modificada.

La producción de cuero sintético recubriendo materiales textiles con plásticos es conocida desde hace algún tiempo. Los cueros sintéticos se emplean, entre otras cosas, como materiales para la parte superior de calzado, para artículos de vestir, como material de fabricación de bolsas o en el sector de la tapicería, por ejemplo. Además de otros plásticos, tales como PVC, el material de recubrimiento principal usado aquí es el poliuretano. Se describen los principios generalmente conocidos de recubrimiento de materiales textiles con poliuretano en W. Schröer, "Textilveredlung [Textile Finishing]" 1987, 22 (12), 459-467. Se encuentra adicionalmente una descripción del procedimiento de coagulación en "New Materials Permeable to Water Vapor", Harro Träubel, Springer Verlag, Berlín, Heidelberg, Nueva York, 1999, ISBN 3-540-64946-8, páginas 42 a 63.

Los procedimientos principales usados en la producción de cuero sintético son el procedimiento de recubrimiento directo, el procedimiento de recubrimiento por transferencia (recubrimiento indirecto) y el procedimiento de coagulación (húmedo). En contraposición con el procedimiento directo, el recubrimiento en el procedimiento de transferencia se aplica a un soporte temporal con una etapa de laminación posterior, en que la película se combina con el sustrato textil y se desprende del soporte temporal (papel desprendible). El procedimiento de transferencia se emplea preferentemente con sustratos textiles que no permitan altas tensiones de tracción durante el recubrimiento o con tejidos abiertos que no sean particularmente densos.

En el procedimiento de coagulación, se recubre habitualmente un sustrato textil con una solución que comprende poliuretano en DMF. En una segunda etapa, se pasa el sustrato recubierto a través de baños de DMF/agua, en que la proporción de agua aumenta por etapas. La precipitación del poliuretano y la formación de una película microporosa ocurren aquí. Se hace uso aquí del hecho de que la DMF y el agua tienen una excelente miscibilidad y DMF y agua sirven como un par disolvente/no disolvente para el poliuretano. Se emplean recubrimientos de poliuretano coagulados, en particular, para cuero sintético de alta calidad, puesto que tienen una actividad de transpiración comparativamente buena y tacto de cuero. El principio básico del procedimiento de coagulación está basado en el uso de un par disolvente/no disolvente adecuado para el poliuretano. La gran ventaja del procedimiento de coagulación es que puede obtenerse un cuero sintético microporoso con actividad de transpiración que tiene un excelente tacto de cuero. Son ejemplos, por ejemplo, el cuero sintético de marcas Clarino® y Alcantara®. Es una desventaja del procedimiento de coagulación la necesidad de usar grandes cantidades de DMF como disolvente orgánico. Para minimizar la exposición de los empleados a las emisiones de DMF durante la producción, tienen que tomarse medidas de diseño adicionales que representan un desembolso considerablemente aumentado en comparación con procedimientos más sencillos. Además, es necesario desechar o procesar grandes cantidades de mezclas de DMF/agua. Esto es problemático, puesto que el agua y la DMF forman un azeótropo y, por lo tanto, solo pueden separarse mediante destilación con un esfuerzo aumentado.

El documento US2004/121113 ya describe un procedimiento sin disolvente para la producción de materiales textiles recubiertos, que comprende la etapa de poner en contacto un sustrato textil con una dispersión de poliuretano acuoso, seguida de una etapa de precipitación. La dispersión de poliuretano contiene una celulosa modificada como espesante y su pH se ajusta hasta aproximadamente 8 a 10 usando hidróxido amónico.

Por tanto, era un objeto de la presente invención desarrollar un procedimiento para el recubrimiento de sustratos textiles que siga posibilitando obtener materiales textiles recubiertos que tengan buenas propiedades, tales como, por ejemplo, buen tacto, sin la necesidad de emplear disolventes toxicológicamente inaceptables tales como, por ejemplo, DMF.

El objeto se ha conseguido mediante un procedimiento para la producción de materiales textiles recubiertos que comprende al menos las etapas de

- a) poner en contacto un sustrato textil con una dispersión acuosa A que comprende al menos una sal inorgánica y al menos una celulosa modificada,
- b) poner en contacto un sustrato textil con una dispersión acuosa B que comprende poliuretano y
- c) precipitar el poliuretano en o sobre el sustrato textil.

En la etapa a), se pone en contacto un sustrato textil con una solución acuosa que comprende al menos una sal inorgánica y al menos una celulosa modificada.

La sal inorgánica es, preferentemente, una sal seleccionada del grupo que comprende sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos. La sal inorgánica es con particular preferencia una sal seleccionada del grupo que consiste en haluros de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinos, sulfatos de

- metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, haluros de metales alcalinotérreos, nitratos de metales alcalinotérreos, fosfatos de metales alcalinotérreos, sulfatos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinotérreos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos. La sal inorgánica es con muy particular preferencia cloruro sódico, cloruro potásico, sulfato sódico, carbonato sódico, sulfato potásico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato sódico, hidrogenocarbonato potásico, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, nitrato de magnesio, cloruro cálcico, nitrato cálcico o sulfato cálcico. La sal inorgánica es aún más preferentemente nitrato cálcico, nitrato de magnesio, cloruro cálcico o cloruro de magnesio.
- La sal inorgánica está preferentemente presente en la dispersión A en una cantidad de 0,01 a 25 % en peso, con particular preferencia en una cantidad de 0,5 a 15 % en peso, y con muy particular preferencia en una cantidad de 0,5 a 10 % en peso, en base a la cantidad total de dispersión A.
- La celulosa químicamente modificada es, preferentemente, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en celulosas alquiladas, celulosas hidroxialquiladas y celulosas carboxialquiladas.
- La celulosa químicamente modificada es, con particular preferencia, un compuesto seleccionado del grupo que consiste en metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa y carboxipropilcelulosa.
- La celulosa químicamente modificada es con muy particular preferencia metilcelulosa o etilcelulosa.
- La celulosa modificada está preferentemente presente en la dispersión A en una cantidad de 10 ppm a 5 % en peso, con particular preferencia en una cantidad de 100 ppm a 3 % en peso, con muy particular preferencia en una cantidad de 400 ppm a 1,5 % en peso, basado en la cantidad total de dispersión A.
- El sustrato textil se pone en contacto preferentemente con una dispersión acuosa A a temperatura ambiente durante un periodo de 2 a 4 minutos, con particular preferencia de 1 a 2 minutos, con muy particular preferencia de 0,2 a 1 minuto. Con los fines de la presente invención, poner en contacto significa la inmersión parcial o completa, preferentemente la inmersión completa, en una dispersión o la aplicación de la dispersión mediante una revestidora manual, por impresión o pulverización.
- Después de ponerlo en contacto con la dispersión A, se pasa preferentemente el sustrato textil a través de un dispositivo escurridor que consiste en dos rodillos para retirar el exceso de la dispersión A. Aquí, el dispositivo escurridor debería ajustarse preferentemente de tal modo que la dispersión A permaneciera en el sustrato textil en una cantidad de 60 a 180 % en peso, con particular preferencia de 70 a 140 % en peso, con muy particular preferencia de 80 a 120 %, en base al peso por área unitaria del sustrato (captación de licor) antes de poner en contacto el sustrato con la dispersión B que contiene poliuretano. El sustrato textil se seca preferentemente de forma parcial durante un periodo de 2 a 10 minutos, con particular preferencia de 1 a 5 minutos, usando aire, infrarrojos o cilindros calientes antes de que pueda ponerse en contacto con la dispersión B que contiene poliuretano.
- El poliuretano presente en la dispersión B no está particularmente limitado a condición de que sea soluble en agua, comprendiendo el término "poliuretano" también poliuretano-poliureas. Puede encontrarse por lo tanto una recapitulación de las dispersiones de poliuretano (PUR) y procedimientos para ello en Rosthauser y Nachtkamp, "Waterborne Polyurethanes, Advances in Urethane Science and Technology", vol. 10, páginas 121-162 (1987). Se describen también dispersiones adecuadas, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch [Plastics Handbook]", vol. 7, 2ª edición, Hauser, páginas 24 a 26.
- Los componentes constituyentes de las dispersiones B usadas de acuerdo con la invención pueden ser los siguientes:
- 1) Di- y/o poliisocianatos orgánicos tales como, por ejemplo, tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), 2-metilpentametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato (THDI), dodecanometilendiisocianato 1,4-diisocianatociclohexano, 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilisocianato (isoforondiisocianato= IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (Desmodur® W), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2-diclohexilpropano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4- o 2,6-diisocianatotolueno o mezclas de estos isómeros, 4,4'-, 2,4- o 2,2'-diisocianatodifenilmetano o mezclas de estos isómeros, 4,4-, 2,4'- o 2,2'-diisocianato-2,2-difenilpropano-p-xilenodiisocianato y $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xilenodiisocianato (TMXDI) y mezclas consistentes en estos compuestos. Con fines de modificación, pueden usarse pequeñas cantidades de trimeros, uretanos, biurets, alofanatos o uretdionas de los diisocianatos mencionados anteriormente. Se prefieren particularmente MDI, Desmodur W, HDI y/o IPDI.
 - 2) Compuestos polihidroxílicos que tienen de 1 a 8, preferentemente de 1,7 a 3,5, grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular (medio) de hasta 16.000, preferentemente hasta 4.000. Pueden considerarse compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular definidos en cada caso tales como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerol, el producto de reacción de 1 hidrazina + 2 propilenglicol y compuestos hidroxílicos oligoméricos o poliméricos con pesos moleculares de 350 a 10.000, preferentemente de 840 a 3.000.

Los compuestos hidroxílicos de peso molecular relativamente alto incluyen hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolioéteres, hidroxipoliacetatos, hidroxipolicarbonatos y/o hidroxipoliesteramodas que son conocidos *per se* en la química del poliuretano, preferentemente aquellos que tienen pesos moleculares medios de 350 a 4.000, con particular preferencia aquellos que tienen pesos moleculares medios de 840 a 3.000. Se prefieren particularmente hidroxipolicarbonatos y/o hidroxipoliéteres. Cuando se usan, pueden prepararse coagulados que tienen una estabilidad particular ante la hidrólisis.

3a) Agentes hidrofílicos iónicos o potencialmente iónicos que contienen un grupo ácido y/o un grupo ácido en forma de sal y al menos un grupo reactivo con isocianato, por ejemplo, un grupo OH o NH₂. Son ejemplos la sal sódica del ácido etilendiamino-β-etilsulfónico (solución de sal de AAS), el ácido dimetilpropiónico (DMPA), ácido dimetilolbútrico, ácido hidroxipiválico o aductos de 1 mol de diamina, preferentemente isoforondiamina, y 1 mol de un ácido carboxílico α,β-insaturado, preferentemente ácido acrílico.

3b) Agentes hidrofílicos no iónicos en forma de alcoholes de poli(óxido de etileno) o poli(óxido de etileno-propileno) mono- y/o difuncionales que tienen pesos moleculares de 300 a 5.000. Se prefieren particularmente los poliéteres de óxido de etileno/óxido de propileno monohidroxifuncionales a base de n-butanol que tienen de 35 a 85 % en peso de unidades de óxido de etileno y pesos moleculares de 900 a 2.500. Se prefiere un contenido de al menos un 3 % en peso, en particular de al menos un 6 % en peso, de agentes hidrofílicos no iónicos.

4) Agentes bloqueantes de grupos isocianato tales como, por ejemplo, oximas (acetinoxima, butaninoxima o ciclohexaninoxima), aminas secundarias (diisopropilamina, dicitclohexilamina), sustancias heterocíclicas ácidas en NH (3,5-dimetilpirazol, imidazol, 1,2,4-triazol), ésteres ácidos en CH (malonatos de alquilo C₁₋₄, ésteres de ácido acético) o lactamas (ε-caprolactama). Se prefieren particularmente butaninoxima, diisopropilamina y 1,2,4-triazol.

5) Poliaminas como extensores de cadena incorporados. Estas incluyen, por ejemplo, las poliaminas discutidas en 6). Los agentes hidrofílicos diaminofuncionales discutidos en 3a) son también adecuados como extensores de cadena a incorporar.

6) Agentes reticulantes de poliamina. Estos son preferentemente diaminas alifáticas o cicloalifáticas, aunque también es posible, si es necesario, usar poliaminas trifuncionales o poliaminas polifuncionales para conseguir propiedades específicas. En general, es posible usar poliaminas que contengan grupos funcionales adicionales tales como, por ejemplo, grupos OH. Los agentes reticulantes de poliamina, que no se incorporan al esqueleto polimérico a temperatura ambiental normal o ligeramente elevada, por ejemplo a 20 a 60 °C, se añaden mezclando inmediatamente durante la preparación de las dispersiones reactivas o en un momento posterior. Son ejemplos de poliaminas alifáticas adecuadas etilendiamina, 1,2- y 1,3-propilendiamina, 1,4-tetrametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, la mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina y dietilentriamina.

En una realización preferida adicional, la dispersión B comprende al menos un coagulante además del poliuretano. Un coagulante es una sal o ácido, por ejemplo sales de amonio de ácidos orgánicos, que causa la coagulación del poliuretano en ciertas condiciones tales como, por ejemplo, una temperatura particular. Estas sustancias incluyen un agente químico generador de ácido, concretamente una sustancia que no es un ácido a temperatura ambiente, pero que se convierte en ácido después de calentar. Ciertos ejemplos de dichos compuestos incluyen diacetato de etilenglicol, formiato de dietilenglicol, citrato de trietilo, citrato de monoestearilo y un éster de ácido orgánico.

El coagulante está preferentemente presente en la composición en una cantidad de 1 a 10 % en peso, en base al contenido en sólidos de la dispersión B.

El poliuretano presente en la dispersión B es, preferentemente, poliuretano hidrofílico aniónico y/o no iónico que es obtenible mediante

A) la preparación de prepolímeros isocianato-funcionales a partir de

45 A1) poliisocianatos orgánicos

A2) polioles poliméricos que tienen pesos moleculares promedio en número de 400 a 8.000 g/mol, preferentemente de 400 a 6.000 g/mol y con particular preferencia de 600 a 3.000 g/mol, y funcionalidades OH de 1,5 a 6, preferentemente de 1,8 a 3, con particular preferencia de 1,9 a 2,1, y

50 A3) opcionalmente compuestos hidroxifuncionales que tienen pesos moleculares de 32 a 400 g/mol y

A4) opcionalmente agentes hidrofílicos reactivos con isocianato, aniónicos o potencialmente aniónicos y/u opcionalmente no iónicos,

B) la posterior reacción de todos o algunos de los grupos NCO libres de los mismos

B1) opcionalmente con compuestos aminofuncionales que tienen pesos moleculares de 32 a 400 g/mol y/o

B2) agentes hidrofílicos reactivos con isocianato, preferentemente aminofuncionales, aniónicos o potencialmente aniónicos

- 5 con extensión de cadena y dispersión de los prepolímeros resultantes antes, durante o después de la etapa B), en que se convierte cualquier grupo potencialmente iónico presente en la forma iónica mediante reacción parcial o completa con un neutralizador.

10 Para conseguir una hidrofílicación aniónica, es necesario llevar a cabo A4) y/o B2) usando agentes hidrofílicos que contengan al menos un grupo que sea reactivo con los grupos NCO, tal como grupos amino, hidroxilo o tiol, y además que contenga -COO^- o -SO_3^- o -PO_3^{2-} como grupos aniónicos o las formas ácidas total o parcialmente protonadas de los mismos como grupos potencialmente aniónicos.

Las dispersiones acuosas aniónicas de poliuretano (I) preferidas tienen un bajo grado de grupos aniónicos hidrofílicos, preferentemente de 0,1 a 15 miliequivalentes por 100 g de resina sólida.

- 15 Para conseguir una buena estabilidad de sedimentación, el tamaño medio numérico de partícula de las dispersiones de poliuretano específicas es preferentemente menor de 750 nm, con particular preferencia menor de 500 nm y con muy particular preferencia menor de 400 nm, determinado mediante espectroscopia de correlación láser.

La relación entre los grupos NCO en los compuestos del componente A1) y los grupos reactivos con NCO, tales como grupos amino, hidroxilo o tiol, en los compuestos de los componentes A1) a A4) durante la preparación del prepolímero NCO-funcional es de 1,05 a 3,5, preferentemente de 1,2 a 3,0, con particular preferencia de 1,3 a 2,5.

- 20 Los compuestos aminofuncionales de la etapa B) se emplean en una cantidad tal que la relación de equivalentes de grupos amino reactivos con isocianato en estos compuestos a grupos isocianato libres en el prepolímero sea del 40 al 150 %, preferentemente entre el 50 y el 125 %, con particular preferencia entre el 60 y el 120 %.

Son poliisocianatos adecuados del componente A1) los poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos que tienen una funcionalidad NCO de 2, que son conocidos *per se* por el especialista en la materia.

- 25 Son ejemplos de poliisocianatos adecuados de este tipo 1,4-butilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o mezclas de los mismos con cualquier contenido isomérico deseado, 1,4-ciclohexilenodiisocianato, 1,4-fenilenodiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluenediisocianato, 1,5-naftilenodiisocianato, 2,2'- y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis(2-isocianatoprop-2-il)benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI) y 2,6-diisocianatohexanoatos de alquilo (lisinodiisocianatos) que contienen grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$.
- 30

- Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente, es también posible emplear diisocianatos modificados proporcionalmente que tienen una estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona y poliisocianatos no modificados que contienen más de 2 grupos NCO por molécula, por ejemplo, 4-isocianatometiloctano-1,8-diisocianato (nonanotriisocianato) o trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato.
- 35

Estos son preferentemente poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente que contienen exclusivamente grupos isocianato unidos alifáticamente y/o cicloalifáticamente y que tienen una funcionalidad NCO media de la mezcla de 2 a 4, preferentemente de 2 a 2,6 y con particular preferencia de 2 a 2,4.

- 40 Se emplean con particular preferencia en A1) 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos y mezclas de los mismos.

En A2) se emplean polioles poliméricos que tienen un peso molecular promedio en número M_n de 400 a 8.000 g/mol, preferentemente de 400 a 6.000 g/mol y con particular preferencia de 600 a 3.000 g/mol. Estos tienen preferentemente una funcionalidad OH de 1,5 a 6, con particular preferencia de 1,8 a 3, con muy particular preferencia de 1,9 a 2,1.

- 45 Son polioles poliméricas de este tipo los poliéster-polioles, poliacrilato-polioles, poliuretano-polioles, policarbonato-polioles, poliéter-polioles, poliéster-poliacrilato-polioles, poliuretano-poliacrilato-polioles, poliuretano-poliéster-polioles, poliuretano-poliéter-polioles, poliuretano-policarbonato-polioles y poliéster-policarbonato-polioles conocidos *per se* en la tecnología de recubrimiento de poliuretano. Pueden emplearse individualmente o en cualquier mezcla deseada entre sí en A2).

- 50 Son poliéster-polioles de este tipo los policondensados, conocidos *per se*, de di- y opcionalmente tri- y tetraoles y ácidos di- y opcionalmente tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los poli(ácidos carboxílicos) libres, es también posible usar los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes policarboxilatos de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.

- 5 Son ejemplos de dioles adecuados etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, y además 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e isómeros, neopentilglicol o hidroxipivalato de neopentilglicol, en que se prefieren 1,6-hexanodiol e isómeros, neopentilglicol e hidroxipivalato de neopentilglicol. Además, también es posible emplear polioles tales como trimetilolpropano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o trishidroxietilisocianurato.
- 10 Son ácidos dicarboxílicos que pueden emplearse ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico y/o ácido 2,2-dimetilsuccínico. Pueden usarse también los correspondientes anhídridos como fuente de ácido.
- A condición de que la funcionalidad media del polioliol sea >2 , pueden usarse además también ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.
- Son ácidos preferidos ácidos alifáticos o aromáticos del tipo mencionado anteriormente. Se prefieren particularmente ácido adípico, ácido isoftálico y opcionalmente ácido trimelítico.
- 15 Son ácidos hidroxicarboxílicos que pueden usarse simultáneamente como participantes de la reacción en la preparación de un poliéster-polioliol que contiene grupos hidroxilo terminales, por ejemplo, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Son lactonas adecuadas caprolactona, butirolactona y homólogos. Se prefiere la caprolactona.
- 20 Pueden emplearse igualmente en A2) policarbonatos que contienen hidroxilo, preferentemente policarbonatodiolos, que tienen pesos moleculares promedio en número M_n de 400 a 8.000 g/mol, preferentemente de 600 a 3.000 g/mol. Estos son obtenibles mediante la reacción de derivados de ácido carbónico, tales como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con polioles, preferentemente dioles. Son ejemplos de dioles de este tipo etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y dioles modificados con lactona del tipo mencionado anteriormente.
- 25 El policarbonatodiol comprende preferentemente de 40 a 100 % en peso de hexanodiol, preferentemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol. Los derivados de hexanodiol de este tipo están a base de hexanodiol y, además de grupos OH terminales, contienen grupos éster o éter. Los derivados de este tipo son obtenibles mediante la reacción de hexanodiol con caprolactona en exceso o mediante eterificación del hexanodiol consigo mismo, dando di- o trihexilenglicol.
- 30 En lugar de o además de policarbonatodiolos puros, también es posible emplear en A2) poliéter-policarbonatodiolos. Los policarbonatos que contienen hidroxilo tienen preferentemente una estructura lineal. Los poliéter-polioles pueden emplearse igualmente en A2).
- 35 Son poliéter-polioles adecuados, por ejemplo, los politetrametilenglicol-poliéteres conocidos *per se* en la química del poliuretano, como son obtenibles mediante la polimerización del tetrahidrofurano mediante apertura del anillo catiónico.
- 40 Son poliéter-polioles igualmente adecuados los productos, conocidos *per se*, de la adición de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno y/o epíclorhidrina sobre moléculas iniciadoras di- o polifuncionales. Pueden emplearse también como componente A4) poliéter-polioles basados en la adición al menos proporcional de óxido de etileno sobre moléculas iniciadoras di- o polifuncionales (agentes hidrofilizantes no iónicos).
- 45 Las moléculas iniciadoras adecuadas que pueden emplearse son todos los compuestos conocidos en la técnica anterior tales como, por ejemplo, agua, butildiglicol, glicerol, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, sorbitol, etilendiamina, trietanolamina y 1,4-butanodiol. Son moléculas iniciadoras preferidas agua, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol y butildiglicol.
- 50 Realizaciones particularmente preferidas de las dispersiones de poliuretano (I) comprenden, como componente A2), una mezcla de policarbonato-polioles y politetrametilenglicol-polioles, en que la proporción de policarbonato-polioles en esta mezcla es de 20 a 80 % en peso y la proporción de politetrametilenglicol-polioles es del 80 al 20 % en peso. Se prefieren una proporción de 30 a 75 % en peso de politetrametilenglicol-polioles y una proporción de 25 a 70 % en peso de policarbonato-polioles. Se prefieren particularmente una proporción de 35 a 70 % en peso de policarbonato-polioles y una proporción del 30 al 65 % en peso de policarbonato-polioles, en cada caso con la condición de que la suma del porcentaje en peso de policarbonato-polioles y politetrametilenglicol-polioles sea de 100 %, y la proporción de la suma de policarbonato-polioles y politetrametilenglicol-poliéter-polioles en el componente A2) sea al menos de 50 % en peso, preferentemente de 60 % en peso, y con particular preferencia de al menos 70 % en peso.
- 55

Los compuestos del componente A3) tienen pesos moleculares de 62 a 400 g/mol.

En A3) pueden emplearse polioles en dicho intervalo de peso molecular que tienen hasta 20 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, hidroquinonadihidroxietiléter, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol y cualquier mezcla deseada de los mismos entre sí.

Son también adecuados los ésterdioles en dicho intervalo de peso molecular, tales como ésteres del ácido α -hidroxibutil- ϵ -hidroxicaproico, ésteres del ácido ω -hidroxietil- γ -hidroxibutírico, adipato de β -hidroxietilo o tereftalato de β -hidroxietilo.

Además, pueden emplearse también en A3) compuestos monofuncionales que contienen hidroxilo reactivos con isocianato. Son ejemplos de compuestos monofuncionales de este tipo etanol, n-butanol, etilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonobutiléter, propilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonometiléter, tripropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonopropiléter, propilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicolmonobutiléter, tripropilenglicolmonobutiléter, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol y 1-hexadecanol.

Son compuestos preferidos del componente A3) 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol y trimetilolpropano.

Los compuestos hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos del componente A4) se entiende que significan todos los compuestos que contienen al menos un grupo reactivo con isocianato, tal como un grupo hidroxilo, y al menos una funcionalidad tal como, por ejemplo, $-\text{COO}^-\text{M}^+$, $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$, en que M^+ es, por ejemplo, un catión metálico, H , NH_4^+ , NHR_3^+ , en que R puede ser en cada caso un radical alquilo C_1 - C_{12} , cicloalquilo C_5 - C_6 y/o hidroxialquilo C_2 - C_4 , que entra en equilibrio de disociación dependiente del pH con la interacción con el medio acuoso y puede de este modo estar cargado negativamente o ser neutro. Son compuestos hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos adecuados los ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos y ácidos mono- y dihidroxifosfónicos y sales de los mismos. Son ejemplos de agentes hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos de este tipo ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico y el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO_3 , como se describe en el documento DE-A 2.446.440, páginas 5-9, fórmulas I-III. Son agentes hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos preferidos del componente A4) aquellos del tipo mencionado anteriormente que contienen grupos carboxilato o ácido carboxílico y/o grupos sulfonato.

Son agentes hidrofílicos aniónicos o potencialmente iónicos A4) particularmente preferidos aquellos que contienen grupos carboxilato o ácido carboxílico como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico y ácido hidroxipiválico, o sales de los mismos.

Son compuestos hidrofílicos no iónicos adecuados del componente A4), por ejemplo, polioxialquilenéteres que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino, preferentemente al menos un grupo hidroxilo.

Son ejemplos los alcoholes de poli(óxido de alquileo)-poliéter monohidroxifuncionales que contienen de media estadística de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula, como son accesibles de manera conocida *per se* mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en "Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry]", 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim, pág. 31-38).

Estos son poli(óxido de etileno)-éteres puros o poli(óxido de alquileo)-éteres mixtos que contienen al menos un 30 % en moles, preferentemente al menos un 40 % en moles, basado en todas las unidades de óxido de alquileo presentes, de unidades de óxido de etileno.

Son compuestos no iónicos particularmente preferidos los poli(óxidos de alquileo)-poliéteres monofuncionales mixtos que contienen del 40 al 100 % en moles de unidades de óxido de etileno y de 0 a 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

Son moléculas iniciadoras adecuadas para agentes hidrofílicos no iónicos de este tipo los monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, pentanoles isoméricos, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicolmonoalquiléteres tales como, por ejemplo, dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol olefílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, anisalcohol o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis(2-etilhexil)amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciticlohexilamina y aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Son moléculas iniciadoras preferidas los monoalcoholes saturados del tipo mencionado anteriormente. Se usa con particular preferencia dietilenglicolmonobutiléter o n-butanol como molécula iniciadora.

Son óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación, en particular, óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden emplearse en cualquier secuencia deseada o también como mezcla en la reacción de alcoxilación.

5 Pueden emplearse como componente B1) di- o poliaminas tales como 1,2-etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, dietilentriamina, triaminononano, 1,3- y 1,4-xililendiamina, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina y 4,4-diaminodiclohexilmetano y/o dimetiletilendiamina. Es igualmente posible usar hidrazina o hidrazidas, tales como adipohidrazida. Se prefieren isoforondiamina, 1,2-etilendiamina, 1,4-diaminobutano, hidrazina y dietilentriamina.

10 Además, pueden emplearse también como componente B1) compuestos que, además de un grupo amino primario, contienen también grupos amino secundarios o, además de un grupo amino (primario o secundario) contienen también grupos OH. Son ejemplos de los mismos aminas primarias/secundarias tales como dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, alcanolaminas tales como *N*-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol y neopentanolamina.

15 Además, pueden emplearse también como componente B1) compuestos amino reactivos con isocianato monofuncionales tales como, por ejemplo, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, *N*-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina o derivados sustituidos adecuados de los mismos, amidoamidas formadas por aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetimas de aminas diprimarias y aminas primarias/terciarias tales como *N,N*-dimetilaminopropilamina.

20 Son compuestos preferidos del componente B1) 1,2-etilendiamina, 1,4-diaminobutano e isoforondiamina.

Los compuestos hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos del componente B2) se entiende que significan todos los compuestos que contienen al menos un grupo reactivo con isocianato, preferentemente un grupo amino, y al menos una funcionalidad tal como, por ejemplo, $-\text{COO}^-\text{M}^+$, $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-\text{PO}(\text{O}^-\text{M}^+)_2$, en que M^+ es, por ejemplo, un catión metálico, H, NH_4^+ , NHR_3^+ , en que R puede ser en cada caso un radical alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_5-C_6 y/o hidroxialquilo C_2-C_4 , que entra en equilibrio de disociación dependiente del pH con la interacción con el medio acuoso y puede de este modo estar cargado negativamente o ser neutro.

30 Son compuestos hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos adecuados los ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos y ácidos mono- y diaminofosfónicos y sales de los mismos. Son ejemplos de agentes hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos de este tipo *N*-(2-aminoetil)- β -alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico, ácido etilendiaminopropilsulfónico o etilendiaminobutilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamino- β -etilsulfónico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico y el producto de la reacción de adición de IPDA y ácido acrílico (documento EP-A 0.916.647, Ejemplo 1). Además, puede usarse ácido ciclohexilaminopropanosulfónico (CAPA), que es conocido por el documento WO-A 01/88006, como agente hidrofílico aniónico o potencialmente aniónico.

35 Los agentes hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos preferidos del componente B2) son aquellos del tipo mencionado anteriormente que contienen grupos carboxilato o ácido carboxílico y/o grupos sulfonato, tales como las sales de *N*-(2-aminoetil)-3-alanina, de ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico o del producto de la reacción de adición de IPDA y ácido acrílico (documento EP-A 0.916.647, Ejemplo 1).

40 La hidrofílicación puede llevarse a cabo también usando mezclas de agentes hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos y agentes hidrofílicos no iónicos.

En una realización preferida para la preparación de dispersiones de poliuretano específicas, se emplean los componentes A1) a A4) y B1) a B2) en las siguientes cantidades, en que las cantidades individuales suman siempre el 100 % en peso:

45 5 a 40 % en peso de componente A1),

55 a 90 % en peso de A2),

0,5 a 20 % en peso de la suma de componentes A3) y B1),

50 0,1 a 25 % en peso de la suma de componentes A4) y B2), en que se usan de 0,1 a 5 % en peso de agentes hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2), basándose en las cantidades totales de componentes A1) a A4) y B1) a B2).

En una realización particularmente preferida para la preparación de dispersiones de poliuretano específicas, se emplean los componentes A1) a A4) y B1) a B2) en las siguientes cantidades, en que las cantidades individuales suman siempre el 100 % en peso:

5 a 35 % en peso del componente A1),

- 60 a 90 % en peso de A2),
- 0,5 a 15 % en peso de la suma de componentes A3) y B1),
- 0,1 a 15 % en peso de la suma de componentes A4) y B2), en que se usan del 0,2 al 4 % en peso de agentes hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2), basándose en las cantidades totales de los componentes A1) a A4) y B1) a B2).
- 5 En una realización muy particularmente preferida para la preparación de dispersiones de poliuretano específicas, se emplean los componentes A1) a A4) y B1) a B2) en las siguientes cantidades, en que las cantidades individuales suman siempre el 100 % en peso:
- 10 a 30 % en peso del componente A1),
- 10 65 a 85 % en peso de A2),
- 0,5 a 14 % en peso de la suma de componentes A3) y B1),
- 0,1 a 13,5 % en peso de la suma de componentes A4) y B2), en que se usan del 0,5 al 3,0 % en peso de agentes hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2), basándose en las cantidades totales de componentes A1) a A4) y B1) a B2).
- 15 La preparación de las dispersiones de poliuretano hidrofílico aniónico (I) puede llevarse a cabo en una o más etapas en una reacción homogénea o multietapa, algunas en fase dispersa. Después de la poliadición completa o parcial de A1) a A4), se lleva a cabo una etapa de dispersión, emulsificación o disolución. Si se desea, se lleva a cabo posteriormente una poliadición o modificación adicional de la fase dispersa.
- 20 Todos los procedimientos conocidos en la técnica anterior tales como, por ejemplo, el procedimiento de mezclado de prepolímero, el procedimiento con acetona o el procedimiento de dispersión en estado fundido, pueden usarse aquí. Se usa preferentemente el procedimiento con acetona.
- 25 Para la preparación mediante el procedimiento con acetona, habitualmente se introducen inicialmente todos o algunos de los constituyentes A2) a A4) y el componente poliisocianato A1) para la preparación de un prepolímero de poliuretano isocianatofuncional y se diluye opcionalmente con un disolvente que es miscible con agua, pero inerte para los grupos isocianato, y se calienta a temperaturas en el intervalo de 50 a 120 °C. Para acelerar la reacción de adición de isocianato, pueden emplearse catalizadores conocidos en la química de poliuretano.
- 30 Son disolventes adecuados los disolventes alifáticos cetofuncionales convencionales tales como acetona y 2-butanona, que pueden añadirse no solo al inicio de la preparación, sino, si se desea, pueden añadirse parcialmente también después. Se prefieren acetona y 2-butanona.
- 30 Pueden emplearse adicionalmente otros disolventes tales como xileno, tolueno, ciclohexano, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, *N*-metilpirrolidona, *N*-etilpirrolidona, disolventes que contienen unidades éter o éster y separarse por destilación total o parcial o, en el caso de la *N*-metilpirrolidona o *N*-etilpirrolidona, dejarse completamente en la dispersión. Sin embargo, preferentemente no se usan otros disolventes aparte de los disolventes alifáticos cetofuncionales convencionales.
- 35 Posteriormente se introduce cualquier constituyente de A1) a A4) que no se haya añadido ya al inicio de la reacción.
- En la preparación del prepolímero de poliuretano a partir de A1) a A4), la relación molar de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato es de 1,05 a 3,5, preferentemente de 1,2 a 3,0, con particular preferencia de 1,3 a 2,5.
- 40 La conversión de los componentes A1) a A4) en el prepolímero se lleva a cabo parcial o totalmente, pero preferentemente totalmente. Por tanto, se obtienen prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres en estado sólido o en solución.
- 45 En la etapa de neutralización para la conversión parcial o completa de grupos potencialmente aniónicos en grupos aniónicos, se emplean bases tales como aminas terciarias, por ejemplo trialquilaminas que tienen de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 6 átomos de C, con particular preferencia de 2 a 3 átomos de C, en cada radical alquilo o bases de metales alcalinos, tales como los correspondientes hidróxidos.
- 50 Son ejemplos de las mismas trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, tripropilamina, *N*-metilmorfolina, metildiisopropilamina, etildiisopropilamina y diisopropiletilamina. Los radicales alquilo pueden portar también, por ejemplo, grupos hidroxilo como en el caso de dialquilmonoalcanolaminas, alquildialcanolaminas y trialcanolaminas. Los neutralizadores que pueden emplearse, si se desea, son también bases inorgánicas tales como solución acuosa de amoníaco o hidróxido sódico o hidróxido potásico.
- Se prefieren amoníaco, trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropiletilamina, así como hidróxido

sódico e hidróxido potásico, con particular preferencia hidróxido sódico e hidróxido potásico.

La cantidad molar de bases es de 50 a 125 % en moles, preferentemente entre 70 y 100 % en moles de la cantidad molar de los grupos ácidos a neutralizar. La neutralización puede llevarse a cabo también simultáneamente a la dispersión si el agua de dispersión comprende ya el neutralizador.

- 5 En una etapa de procedimiento adicional, se disuelve posteriormente el prepolímero resultante, si esto no ha tenido lugar ya o solo ha tenido lugar en parte, con la ayuda de cetonas alifáticas tales como acetona o 2-butanona.

En la extensión de cadena de la etapa B), se hacen reaccionar componentes NH₂- y/o NH-funcionales parcial o totalmente con los grupos isocianato restantes del prepolímero. La extensión/terminación de cadena se lleva a cabo preferentemente antes de la dispersión en agua.

- 10 Para la terminación de cadena, se usan habitualmente aminas B1) que contienen un grupo reactivo con isocianato, tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, *N*-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfina, piperidina o derivados sustituidos adecuados de las mismas, amidoaminas formadas por aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetimas de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias tales como *N,N*-dimetilaminopropilamina.

Si se lleva a cabo la extensión de cadena parcial o completa usando agentes hidrofílicos aniónicos o potencialmente aniónicos correspondientes a la definición de B2) que contienen grupos NH₂ o NH, la extensión de cadena de los prepolímeros se lleva a cabo preferentemente antes de la dispersión.

- 20 Los componentes amínicos B1) y B2) pueden emplearse opcionalmente en forma diluida en agua o disolvente en el procedimiento de acuerdo con la invención, individualmente o en mezclas, siendo en principio posible cualquier secuencia de adición.

Si se usan simultáneamente agua o disolventes orgánicos como diluyentes, el contenido de diluyente en el componente empleado en B) para extensión de cadena es preferentemente del 70 al 95 % en peso.

- 25 La dispersión se lleva a cabo preferentemente después de la extensión de cadena. Con este fin, se introduce el polímero de poliuretano disuelto y de cadena extendida en el agua de dispersión, opcionalmente con alto cizallamiento tal como, por ejemplo, con agitación enérgica, o a la inversa, se agita el agua de dispersión en las soluciones de polímero de poliuretano de cadena extendida. Preferentemente, se añade el agua al polímero de poliuretano de cadena extendida disuelto.

- 30 El disolvente aún presente en las dispersiones después de la etapa de dispersión habitualmente se retira posteriormente por destilación. Es igualmente posible la retirada durante la dispersión.

El contenido residual de disolventes orgánicos en las dispersiones de poliuretano (I) es, normalmente, menor de un 1,0 % en peso, basado en la dispersión completa.

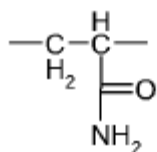
El pH de las dispersiones de poliuretano (I) que son esenciales para la invención es, normalmente, menor de 9,0, preferentemente menor de 8,5, con particular preferencia menor de 8,0 y con muy particular preferencia de 6,0 a 7,5.

- 35 El contenido de sólidos de las dispersiones de poliuretano (I) es de 40 a 70 % en peso, preferentemente de 50 a 65 % en peso, con particular preferencia de 55 a 65 % en peso.

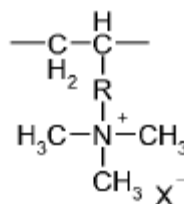
En una realización preferida adicional, la dispersión B comprende igualmente coagulantes (II) además de poliuretano hidrofílicamente aniónicamente.

- 40 Los coagulantes (II) que pueden emplearse en las composiciones son todos los compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos catiónicos, preferentemente todos los floculantes y precipitantes catiónicos de la técnica anterior, tales como homopolímeros o copolímeros catiónicos de sales de poli[acrilato de 2-(*N,N,N*-trimetilamino)etilo], de polietilenimina, de poli[*N*-(dimetilaminometil)acrilamida], de acrilamidas sustituidas, de metacrilamidas sustituidas, de *N*-vinilformamida, de *N*-vinilacetamida, de *N*-vinilimidazol, de 2-vinilpiridina o de 4-vinilpiridina.

- 45 Los coagulantes (II) preferidos son copolímeros catiónicos de acrilamida que contienen unidades estructurales de fórmula general (2), con particular preferencia copolímeros catiónicos de acrilamida que contienen unidades estructurales de fórmula (1) y las de fórmula general (2):



Fórmula (1)



Fórmula (2)

en la que

R es C=O, -COO(CH₂)₂- o -COO(CH₂)₃- y

5 X- es un ión haluro, preferentemente cloruro.

El coagulante catiónico (II) empleado es con particular preferencia un polímero de este tipo que tiene un peso molecular promedio en número de 500.000 a 50.000.000 g/mol.

Los coagulantes (II) de este tipo se comercializan, por ejemplo, con el nombre comercial Praestol® (Degussa Stockhausen, Krefeld, Alemania) como floculantes para lodos de alcantarillado. Son coagulantes preferidos de tipo Praestol®: Praestol® K111L, K122L, K133L, BC 270L, K 144L, K 166L, BC 55L, 185K, 187K, 190K, K222L, K232L, K233L, K234L, K255L, K332L, K333L, K334L, E 125, E 150 y mezclas de los mismos. Son coagulantes muy particularmente preferidos los Praestol® 185K, 187K y 190K, y mezclas de los mismos.

La dispersión B comprende, preferentemente, al menos un pigmento.

15 La manera en que se logra la precipitación en o sobre el sustrato textil depende en gran medida de la composición química de la dispersión B usada de acuerdo con la invención y, en particular, del tipo de coagulante, si está presente. Por ejemplo, la precipitación puede llevarse a cabo mediante coagulación por evaporación o mediante coagulación por sales, ácidos o electrolitos.

20 En general, la precipitación se consigue mediante un aumento de la temperatura. Por ejemplo, el sustrato textil puede someterse a un breve tratamiento térmico con vapor, por ejemplo a 100 - 110 °C, durante de 1 a 10 segundos. Esto se prefiere particularmente si se usan sales de amonio como coagulante. Si, por otro lado, se usan los productos químicos generadores de ácido mencionados anteriormente como coagulantes, se lleva a cabo la precipitación preferentemente como se describe en los documentos US 5.916.636, US 5.968.597, US 5.952.413 y US 6.040.393.

25 Como alternativa, la coagulación está causada por la inmersión en una solución salina. Preferentemente, la coagulación se lleva a cabo usando una sal inorgánica seleccionada del grupo que consiste en sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos. La sal inorgánica es, con particular preferencia, una sal seleccionada del grupo que consiste en haluros de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos, sulfatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, haluros de metales alcalinotérreos, fosfatos de metales alcalinotérreos, nitratos de metales alcalinotérreos, sulfatos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinotérreos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos. La sal inorgánica es, con muy particular preferencia, cloruro sódico, cloruro potásico, sulfato sódico, carbonato sódico, sulfato potásico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato sódico, hidrogenocarbonato potásico, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, cloruro cálcico o sulfato cálcico. La sal inorgánica es, aún más preferentemente, cloruro cálcico o cloruro de magnesio.

35 Preferentemente, la sal inorgánica está presente en la solución salina en una cantidad del 1 al 25 % en peso, con particular preferencia en una cantidad del 1 al 15 % en peso, con muy particular preferencia en una cantidad del 1 al 10 % en peso, en base a la cantidad total de la solución salina.

Después de la precipitación en la etapa c), en caso necesario se llevan a cabo etapas adicionales, tales como secado o condensación.

40 El sustrato textil empleado es, preferentemente, una tela tejida, una tela de punto o un material no tejido a base de fibras naturales y/o sintéticas. El sustrato textil es, con particular preferencia, un material no tejido (material no tejido de fibra cortada, material no tejido de microfibra o similar).

45 El sustrato textil puede estar constituido, preferentemente, por fibras de poliéster, nailon (6 o 6,6), algodón, combinaciones de poliéster/algodón, lana, ramio, Spandex, vidrio, poliuretano termoplástico (PUT), olefinas termoplásticas (OTP) o similares. El sustrato textil puede tener una construcción de tipo ligado/malla (de punto), estar tejido o no estar tejido.

El sustrato textil puede tratarse con tintes, colorantes, pigmentos, absorbentes de UV, plastificantes, agentes de redeposición de suciedad, lubricantes, antioxidantes, inhibidores de llama, agentes reológicos y similares, antes del recubrimiento o después del mismo, pero se prefiere que dichas adiciones se realicen antes del recubrimiento.

5 Si se impregna una tela no tejida definida con un polímero elastomérico y se coagula y se lleva a cabo posteriormente un procedimiento de tinto normal, se obtiene un cuero sintético de tipo gamuza que tiene buenas propiedades de desarrollo de color.

Por tanto, la presente invención se refiere además a un material textil recubierto, preferentemente cuero sintético, obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplos

10 La dispersión A tiene la siguiente composición:

Ca(NO ₃) ₂	80 pep
Metilcelulosa	0,4 pep
Agua	920 pep

La dispersión B1 para coagulación salina tiene la siguiente composición:

15

Impranil 1380	1.000 pep
Agua	5.000 pep

El procedimiento para la preparación del material textil recubierto usando coagulación salina se describe en la Figura 1.

La dispersión B2 para coagulación térmica tiene la siguiente composición:

20

Impranil DLU	100 pep
Coagulante WS	20 pep
Emulvin WA	20 pep
Agua	5000 pep

25 El procedimiento para la preparación del material textil recubierto usando coagulación térmica se describe en la Figura 2.

30 Los sustratos que se sometieron al procedimiento sin poner en contacto con la dispersión A como se ha descrito tenían un tacto muy duro y rígido. En contraposición, los sustratos que se trataron de acuerdo con la invención exhibían un tacto agradablemente suave y redondo. En el posterior recubrimiento de los sustratos resultantes, asimismo se pusieron de manifiesto diferencias considerables entre los sustratos tratados con la dispersión A y los sustratos no tratados, de tal modo que la caída de los pliegues (plegamiento) parecía angulosa y/o con burbujas en el caso del coagulante no tratado. El sustrato tratado de acuerdo con la invención exhibía un plegamiento redondo, ópticamente perfecto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de materiales textiles recubiertos, que comprende al menos las etapas de
- a) poner en contacto un sustrato textil con una dispersión acuosa A que comprende al menos una sal inorgánica y al menos una celulosa modificada,
 - b) poner en contacto un sustrato textil con una dispersión acuosa B que comprende poliuretano y
 - c) precipitar el poliuretano en o sobre el sustrato textil.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal inorgánica es una sal seleccionada del grupo que consiste en sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la sal de metales alcalinos es una sal seleccionada del grupo que consiste en haluros de metales alcalinos, nitratos de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos, sulfatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinos.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la sal de metales alcalinotérreos es una sal seleccionada del grupo que consiste en haluros de metales alcalinotérreos, nitratos de metales alcalinotérreos, fosfatos de metales alcalinotérreos, sulfatos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinotérreos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal inorgánica está presente en la dispersión A en una cantidad de 0,01 a 25 % en peso, en base a la cantidad total de dispersión A.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la celulosa modificada es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa y carboxipropilcelulosa.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la celulosa modificada está presente en la dispersión A en una cantidad de 10 ppm al 5 % en peso, en base a la cantidad total de dispersión A.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el sustrato textil empleado es una tela tejida, una tela de punto o un material no tejido a base de fibras naturales y/o sintéticas.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poliuretano se precipita en la etapa c) en un baño que contiene agua o con el uso de una temperatura en el intervalo de 80 a 120 °C.
10. Material textil recubierto obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9.
11. Material textil recubierto de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el material textil recubierto es cuero sintético.

Fig.1

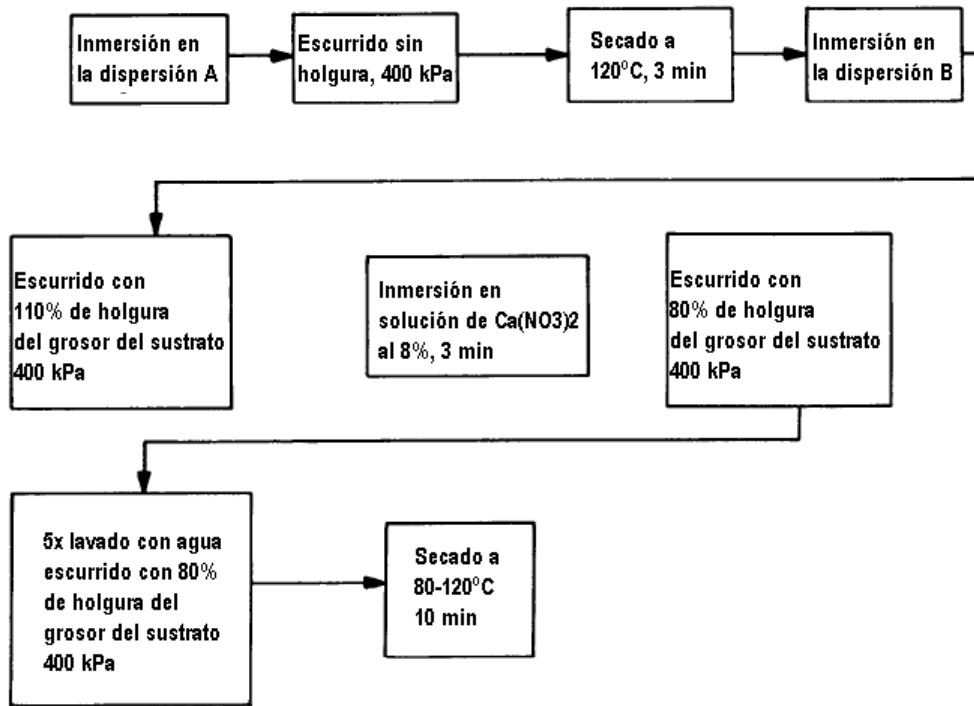


Fig.2

