

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 024**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C14C 11/00 (2006.01)

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C09D 175/02 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2011 E 11718663 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2576647**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea**

30 Prioridad:

25.05.2010 DE 102010021465

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

19.01.2015

73 Titular/es:

**STAHL INTERNATIONAL B.V. (100.0%)
Sluisweg 10
5145 PE Waalwijk, NL**

72 Inventor/es:

**MÜNTER, JÜRGEN y
FISCHER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 527 024 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-poliurea

5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea y a métodos para su producción, que se pueden usar como parte del recubrimiento de un sustrato de superficies flexibles. Estas mejoran su resistencia a la suciedad y su capacidad de limpieza.

10 La producción de dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea mediante el método de polímero-ionómero o el método con acetona se conoce desde hace mucho tiempo, por ejemplo de Prog. Org. Coat. 9 (1981) 281 - 340. En el mismo se produce en sustancia o en solución un polímero que contiene grupos de isocianatos y, si fuera necesario, se disuelve luego de realizar una reacción en disolvente. Finalmente, el polímero o la solución polimérica se dispersa en agua y se lleva a cabo una reacción de alargamiento de cadenas con poliaminas. La reacción de alargamiento se puede realizar parcial o completamente antes de la dispersión. Por último, si fuera necesario, se destila el disolvente.

15 La solicitud de patente WO-2009/144157 describe un método para la producción de dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea estabilizadoras de espuma, en el cual

20 A) en primer lugar, se genera un prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO mediante la conversión de

A1) poliisocianatos con

A2) polioles y/o poliaminas poliméricos que tienen pesos moleculares promedios en número mayor que 400 a 8000 g/mol,

25 A3) compuestos hidrofílicos reactivos al isocianato, no iónicos,

A4) grupos que contienen compuestos alifáticos reactivos al isocianato,

A5) si fuera necesario, compuestos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular promedio en número de 17-400 g/mol, seleccionados del grupo compuesto por mono- y polialcoholes, mono- y poliaminas, así como aminoalcoholes,

30 A6) si fuera necesario, compuestos hidrofílicos reactivos al isocianato, iónicos o potencialmente iónicos,

A7) si fuera necesario, pueden prepararse en cetona o éster alifáticos como disolvente,

35 B) los grupos NCO del prepolímero aún libres se convierten con monoaminas, poliaminas, hidrazinas y/o hidrazidas reactivas al isocianato, de manera tal que se logre una proporción molar calculada de los grupos NH reactivos al isocianato con relación a los grupos NCO de 0.8 a 1.2, en donde

40 C) el prepolímero obtenido del paso A) se disuelve en cetonas o ésteres alifáticos, o, si la producción se llevó a cabo ya en presencia de A7), la solución de prepolímero, si fuera necesario, se diluye mediante la adición de más cetona o éster alifáticos.

Partiendo del estado actual de la técnica, se plantea el objetivo de poner a disposición un aglutinante que mejore la resistencia a la suciedad de los sustratos de superficies flexibles, en particular el cuero. El aglutinante debe mejorar además la capacidad de limpieza de los sustratos de superficies flexibles, en particular el cuero.

45 De manera sorprendente, se descubrió que ese objetivo se logra con dispersiones de poliuretano-poliurea obtenidas mediante la conversión de poliisocianatos con compuestos reactivos al isocianato, que contienen al menos un grupo polisiloxano.

50 Por consiguiente, el objetivo de la invención es un método para la producción de dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea, en el que

A) en primer lugar, se genera un prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO mediante la conversión de

A1) poliisocianatos con

55 A2) polioles y/o poliaminas poliméricos que tienen pesos moleculares promedios en número mayor que 400 a 8000 g/mol,

A3) si fuera necesario, compuestos de bajo peso molecular que tienen pesos moleculares promedios en número de 17-400 g/mol, seleccionados del grupo compuesto por mono- y polialcoholes, mono- y poliaminas, así como aminoalcoholes,

60 A4) compuestos hidrofílicos reactivos al isocianato, iónicos o potencialmente iónicos y/o compuestos hidrofílicos reactivos al isocianato, no iónicos,

A5) compuestos reactivos al isocianato, que contienen al menos un grupo C₇- a C₂₄-alquilo o C₇- a C₂₄-alquenilo, y

A6) compuestos reactivos al isocianato, que contienen al menos un grupo polisiloxano y

5 B) los grupos NCO del prepolímero aún libres se convierten con monoaminas, poliaminas, hidrazinas y/o hidrazidas reactivas al isocianato, de manera tal que se logre una proporción molar calculada de los grupos NH reactivos al isocianato con relación a los grupos NCO de 0.7 a 1.2.

10 Resulta esencial para la invención la conversión del isocianato con compuestos reactivos al isocianato, que contengan al menos un grupo polisiloxano, en combinación con la conversión del isocianato con compuestos reactivos al isocianato que contengan al menos un grupo C₇- a C₂₄-alquilo o C₇- a C₂₄-alqueno.

15 Otro objetivo de la invención es el uso de las dispersiones de poliuretano-poliurea producidas de acuerdo con la invención para un material facilitador de la limpieza y resistente a las manchas de sustratos de superficies flexibles, en particular de cuero.

20 Otro objetivo de la invención es un método para un material facilitador de la limpieza y resistente a las manchas de sustratos de superficie flexibles, en particular de cuero, en el que sobre el sustrato de superficie flexible, en particular el cuero se aplica la dispersión de poliuretano-poliurea producida de acuerdo con la invención.

Otro objetivo de la invención son dispersiones de poliuretano-poliurea, producidas de acuerdo con el método precedente.

25 Los poliisocianatos apropiados de acuerdo con A1) tienen la fórmula X(NCO)_p, en donde p es un número mayor que 1 a 4, preferentemente de 2 a 3, más preferentemente 2 y X es un radical de hidrocarburo alifático, cicloalifático, aromático o aralifático. Preferentemente, X representa un radical de hidrocarburo alifático con 3 a 20 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo cicloalifático con 5 a 15 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de carbono, o un radical de hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Si son poliisocianatos de fórmula X(NCO)_p, que usan las mezclas de compuestos con diferente número de grupos de isocianato, entonces p es el número de grupos de isocianato presentes.

30 Los ejemplos de ese tipo de diisocianatos son tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-a-(4-isocianatociclohexil)-propano, trimetilhexandiisocianato, 1,4-diisocianatobenzol, 2,4-diisocianatotoluol, 2,6-diisocianatotoluol, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano tales como el isómero trans/trans, el isómero cis/-cis y el isómero cis/trans, así como las mezclas obtenidas a partir de esos compuestos.

35 Los polioles o poliaminas poliméricos de acuerdo con A2) se obtienen regularmente de los grupos de policarbonatos, poliéster, poliéter, poliolefina y polisiloxano que contienen grupos hidroxilo o amino, como los que se conocen de la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2005, DOI: 10. 1002/14356007. a21_665. pub2 "Polyurethane", Capítulo 3, W. Friederichs.

40 Los polioles de policarbonato apropiados son aquellos que se pueden obtener, por ejemplo, mediante la reacción de fosgeno con un exceso en alcoholes multivalentes. Como alcoholes bivalentes se consideran, por ejemplo, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propandiol, bis(hidroxi metil)-ciclohexano como 1,4-bis(hidroxi metil)ciclohexano, 2-metilpropano-1,3-diol, metilpentandiol, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol.

45 Se prefieren los alcoholes de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en donde x es un número de 1 a 20, preferentemente un número entero de 2 a 20. Los ejemplos de estos son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. También se prefieren neopentilglicol y 2-butil-2-etil-1,3-propandiol. Proporcionalmente también se pueden usar alcoholes, como por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexantriol, 1,2,4-butantriol, pentaeritritol, cinitol, manitol y sorbitol.

50 Además son posibles los polioles de poliéster que se obtienen mediante la reacción de alcoholes multivalentes con ácidos carboxílicos multivalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, para la producción de los polioles de poliéster se pueden usar también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o su mezcla. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y, opcionalmente, pueden ser insaturados y/o sustituidos por átomos de halógeno. Como ejemplos se pueden mencionar: ácido subérico, ácido acelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, híbrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos de fórmula

general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, en donde y es un número del 1 al 20, preferentemente un número entero de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido ádipo, ácido sebácico y ácido dodecandicarboxílico. Como alcoholes multivalentes, preferentemente dioles, se consideran los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales para los polioles de policarbonato.

5 También son apropiados los dioles de poliéster a base de lactona, los cuales son homopolímeros o copolímeros de lactonas, preferentemente aductos con terminal hidroxilo de lactonas con moléculas iniciadoras polifuncionales aducadas. Como lactonas se consideran preferentemente aquellas derivadas de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en donde z es un número del 1 al 20 y un átomo de H de una unidad de metileno puede sustituirse
10 también por un resto C_1 - a C_4 -alquilo. Ejemplos de estas son ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- ϵ -caprolactona, así como sus mezclas. Los componentes iniciadores adecuados son, por ejemplo, los alcoholes multivalentes de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes estructurales de los polioles de policarbonato. Se prefieren en particular los correspondientes polímeros de ϵ -caprolactona. También se pueden usar
15 dioles de poliéster o dioles de poliéter inferiores como iniciadores para la producción de polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactona también se pueden usar los correspondientes productos de policondensación químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos de lactona correspondientes.

Otros polioles adecuados son los dioles de poliéter. Estos se pueden obtener especialmente mediante la polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno, epícloridrina o derivados
20 semifluorados o perfluorados de esos compuestos con ellos mismos, por ejemplo, en presencia de BF_3 o mediante la adición de esos compuestos opcionalmente mezclados o sucesivamente a los componentes iniciales con átomos reactivos de hidrógeno, tales como alcohol o amina, por ejemplo, agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 1,2-a(4-hidroxidifenil)-propano o anilina.

25 Igualmente adecuadas son los polihidroxi olefinas, preferentemente aquellas con 2 grupos terminales hidroxilo, como por ejemplo, α -, ω -dihidroxi polibutadieno, α -, ω -dihidroxi polimetacriléster o α -, ω -dihidroxi poliáciléster como monómero. Tales compuestos se conocen por ejemplo de la solicitud de patente EP 0 622 378 A1. Otros polioles apropiados son las resinas de poliacetil, polisiloxano y alcídica.

30 Los compuestos de bajo peso molecular apropiados de acuerdo con A3) son los alcoholes, preferentemente dioles y trioles, multivalentes de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes estructurales de los polioles de policarbonato.

35 Además se tienen en cuenta los monoalcoholes, preferentemente alcoholes primarios o secundarios, tales como por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, 1-hexanol, 1-octanol, 2-etilhexanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol y 1-eicosanol.

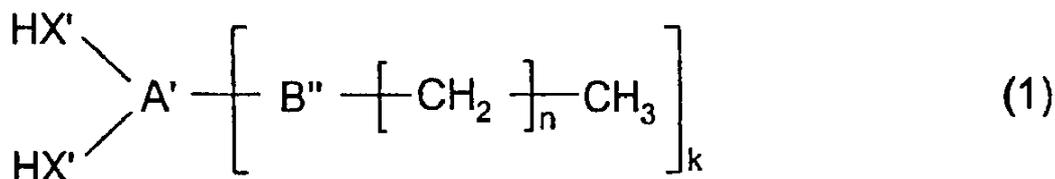
Igualmente apropiadas son las aminas o aminas de alcoholes, obtenidas por ejemplo mediante intercambio de los grupos alcohol, de los alcoholes mencionados en los dos últimos párrafos por grupos amino o grupos monoalquilamino.

40 Como compuestos hidrofílicos iónicos o potencialmente iónicos de acuerdo con A4) se pueden entender aquellos compuestos que contienen al menos un grupo reactivo al isocianato, preferentemente un grupo hidroxilo o amino, así como al menos una funcionalidad, que es iónica o potencialmente iónica. Los ejemplos de grupos iónicos o potencialmente iónicos son $-\text{COOY}$, $-\text{SO}_3\text{Y}$, $-\text{PO}(\text{OY})_2$ (Y por ejemplo = H, NH_4^+ , catión metálico), $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}_3^+$ (R = H, alquilo, arilo). Los compuestos hidrofílicos iónicos o potencialmente iónicos apropiados son conocidos por los expertos y se mencionan o se explican por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE 10 2004 002 526 A1 en el párrafo [0032].

45 Como compuestos hidrofílicos no iónicos reactivos al isocianato de acuerdo con A4) se entienden los éteres de polioxilalquileno, que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Los compuestos hidrofílicos no iónicos apropiados son conocidos por los expertos y se mencionan o se explican por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE 10 2004 002 526 A1 en los párrafos [0035] al [0039] o también en la solicitud de patente alemana DE 10 2006 036220 A1.

50 Los compuestos que contienen grupos alquilo o alquileno reactivos al isocianato de acuerdo con A5) son compuestos que tienen al menos un grupo reactivo al isocianato, como por ejemplo alcohol, amina o tiol, y al menos un grupo C_7 a C_{24} alquilo o alquileno. Entre ellos se encuentran, por ejemplo, mono- o dialcohol, mono- o diamina y aminoalcohol que contienen grupos alquilo o alquileno. Igualmente se encuentran entre ellos los productos de alcoxilación de ácidos carboxílicos alifáticos, amidas de ácido carboxílico, monoésteres de ácido fosfórico, diésteres de ácido fosfórico, ácidos fosfónicos, monoésteres de ácido fosfónico, monoésteres de ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, mono o dialcoholes, mono o diaminas o aminoalcoholes.

60 En una modalidad preferida, el componente de A5) contiene al menos un compuesto de la fórmula (1)



en donde

X' representa O, S, NH o NR,

A', B'' independientemente uno del otro, representan grupos de hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, que opcionalmente pueden contener heteroátomos seleccionados de N, O, P y/o S, y que no son reactivos a los isocianatos,

n representa un número de 6 a 23, preferentemente de 10 - 21, en particular 14 a 19.

k representa 1 o 2.

Preferentemente se usan compuestos monohidroxi, dihidroxi y monoamina que contienen grupos de hidrocarburo alifático. Los grupos de hidrocarburo alifático contenidos son preferentemente no ramificados. Especialmente se prefieren grupos alquilo no ramificados saturados con 11 a 22 átomos de carbono. Muy especialmente se prefieren grupos alquilo no ramificados saturados con 15 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos de compuestos de acuerdo a A5) son 1-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, oleilalcohol, 1-eicosanol, así como sus alcoxilatos, producidos mediante adición de, por ejemplo, óxido de etileno y/u óxido de propileno. Preferentemente se usan alcoxilatos con menos de 9 unidades de alcoxi.

Otros ejemplos son 1-octilamina, 1-decilamina, 1-dodecilamina, 1-hexadecilamina, 1-octadecilamina, oleilamina, 1-eicosilamina, así como sus alcoxilatos, producidos mediante adición de, por ejemplo, óxido de etileno y/u óxido de propileno, en donde el nitrógeno de la amina puede ser mono y/o di-sustituido mediante alcoxilación. Preferentemente se usan alcoxilatos con menos de 13 unidades alcoxi.

También pueden ser compuestos de acuerdo con A5) los alcoxilatos de ácido carboxílico o alcoxilatos de la amida del ácido carboxílico, por ejemplo producidos a partir de ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico, ácido oléico, ácido eicosanoico, octanoamida, decanoamida, dodecanoamida, hexadecanoamida, octodecanoamida, amida de ácido oléico, o amida eicosanóica con, por ejemplo, óxido de etileno y/u óxido de propileno. Preferentemente se usan alcoxilatos con menos de 10 unidades alcoxi.

Otros ejemplos son los alcoxilatos de monoésteres o diésteres producidos a partir de ácido fosfórico o monoéster producido a partir de ácido sulfúrico y por ejemplo 1-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, alcohol oleico, 1-eicosanol y la adición de por ejemplo óxido de etileno y/u óxido de propileno a ese éster. Preferentemente se usan alcoxilatos con menos de 10 unidades alcoxi.

Además se pueden usar ácidos fosfónicos, monoéster de ácido fosfónico y ácidos sulfónicos alifáticos alcoxilados, y los sustituyentes en el fósforo o azufre o también grupos éster, por ejemplo, grupos 1-octilo, 1-decilo, 1-dodecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, oleilo o 1-eicosilo y cuya alcoxilación se llevó a cabo con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Preferentemente se usan alcoxilatos con menos de 10 unidades alcoxi.

También son posibles los monoéteres, por ejemplo, 1-octilo, 1-decilo, 1-dodecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, oleilo o 1-eicosiléter, alcoholes trifuncionales como, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pirogallol, floroglucina y 1,2,6-hexantriol, así como los alcoxilatos producidos mediante adición a esos éteres de, por ejemplo, óxido de etileno y/u óxido de propileno. Preferentemente se utilizan alcoxilatos con menos de 10 unidades alcoxi.

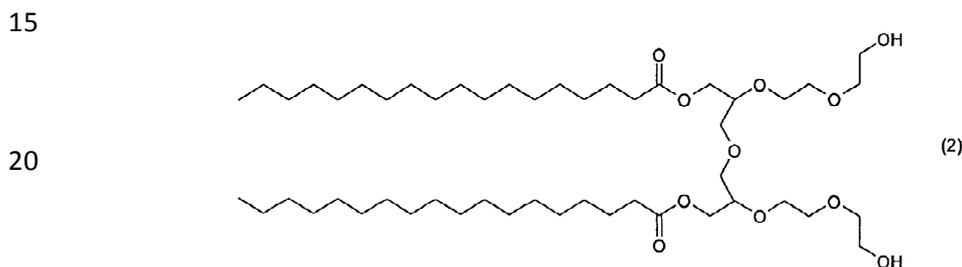
Igualmente se pueden emplear monoésteres, por ejemplo, con ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico, ácido oleico o ácido eicosanoico, alcoholes trifuncionales como, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pirogallol, floroglucina y 1,2,6-hexantriol, así como los alcoxilatos producidos mediante adición de esos ésteres, por ejemplo, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Preferentemente se usan alcoxilatos con menos de 10 unidades alcoxi.

Igualmente se pueden emplear ésteres de ácido dicarboxílico, por ejemplo, con ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico, ácido oleico o ácido eicosanoico, alcoholes trifuncionales

como, por ejemplo, pentaeritrito, eritritol, treitol, o diglicerol, así como los alcoxilatos producidos mediante adición de esos ésteres, por ejemplo, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Preferentemente se utilizan alcoxilatos con menos de 10 unidades alcoxi.

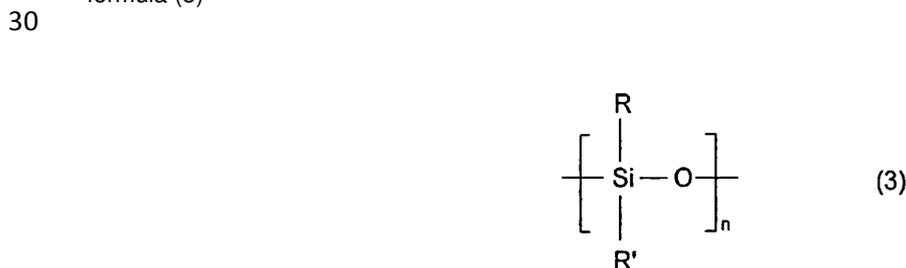
5 Los ejemplos adicionales son diésteres o diamidas de ácido dihidroxidicarboxílico, por ejemplo, de ácido tartárico y 1-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, alcohol oleico, 1-eicosanol, 1-octilamina, 1-decilamina, 1-dodecilamina, 1-hexadecilamina, 1-octadecilamina, oleilamina o 1-eicosilamina, así como los alcoxilatos producidos mediante adición de esos ésteres o amidas, por ejemplo, con óxido de etileno y/u óxido de propileno. Preferentemente se usan alcoxilatos con menos de 10 unidades alcoxi.

10 Se prefiere especialmente que los componentes A5) contengan un compuesto de la fórmula (2)



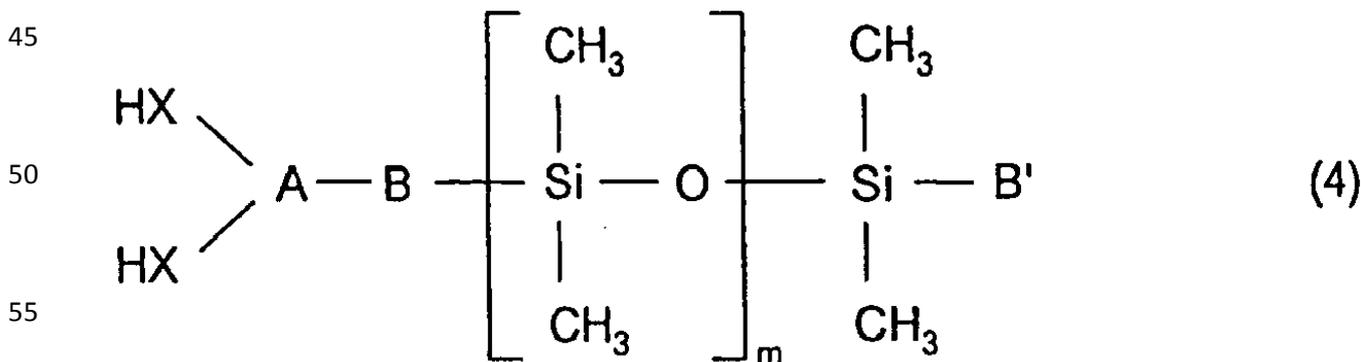
25 Los componentes de A6) son compuestos reactivos al isocianato, que contienen al menos un grupo polisiloxano.

En una modalidad preferida de la invención, esos compuestos contienen unidades estructurales de polisiloxano de la fórmula (3)



35 en donde R y R' son grupos de hidrocarburo y el valor medio de n es 3 a 55. Además se prefiere que R y R' sean grupos alquilo o arilo y que el valor medio de n alcance 3 a 25. Especialmente se prefiere que R y R' sean grupos metilo o fenilo y que el valor medio de n sea 6 a 20.

40 Se prefiere además que los componentes A6) contengan al menos un compuesto de la fórmula (4)



- en donde
5 X representa O, S, NH o NR,
A, B, B' independientemente uno del otro, representan grupos de hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, que
opcionalmente pueden contener heteroátomos seleccionados de N, O, P y/o S, y que no son reactivos a los isocianatos,
m representa un número de 3 a 55, preferentemente de 4 a 25, en particular de 6 a 20.
- 10 En el método de acuerdo con la invención, para la producción del prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO
reaccionan el componente A1) de 10 a 45 % en peso, componente A2) de 30 a 80 % en peso, componente A3) de 0 a
10 % en peso, componente A4) de 0.1 a 20 % en peso, componente A5) de 0.1 a 20 % en peso y componente A6) de
15 0.1 a 20 % en peso, en donde la suma de todos los componentes es igual a 100 % en peso. En otra modalidad
preferida, se usa al menos 0.1 % en peso de A3).
- Los métodos de acuerdo con la invención comprenden en general una etapa en el que el componente A1) se mezcla
con los componentes A2) a A6) y opcionalmente con un disolvente por debajo de la temperatura de reacción. El orden
20 en que se agregan el componente A1), los componentes A2) a A6) y opcionalmente el disolvente es arbitrario. La
reacción del componente A1) y de los componentes A2) a A6) se induce preferentemente mediante elevación de la
temperatura. Los disolventes preferidos son cetona o éster, en particular se prefieren la acetona y el acetato de metilo.
Preferentemente la reacción se lleva a cabo a temperaturas en el rango de 50 a 120 °C.
- La reacción del componente A1) y de los componentes A2) a A6) se puede realizar en presencia de disolvente o en
25 sustancia. En una modalidad preferida de la invención, se produce un prepolímero que contiene grupos de isocianato
del componente A1) en sustancia o en disolvente y, opcionalmente, después de realizada la reacción se disuelve en el
disolvente. Finalmente, el prepolímero o la solución de prepolímero se dispersan en agua. Aquí, se prefiere agregar el
prepolímero o la solución de prepolímero en la carga inicial de agua o agregar agua a la solución de prepolímero
30 presente y llevar a cabo la reacción de alargamiento de cadena luego del paso B) con poliaminas. La reacción de
alargamiento se puede realizar parcial o completamente antes de la dispersión. Por último, opcionalmente se destila el
disolvente.
- Los métodos para la producción de dispersiones acuosas de PUR de acuerdo con la invención se pueden llevar a cabo
35 en una o varias etapas en fase homogénea o, en el caso de la conversión en varias etapas, parcialmente en fase
dispersa. Luego de realizada la poliadición completa o parcial de A1) – A6) tiene lugar una etapa de dispersión,
emulsión y disolución. Finalmente tiene lugar, opcionalmente, otra poliadición o modificación en fase dispersa.
- En los métodos de acuerdo con la invención, los catalizadores conocidos para la aceleración de la reacción de adición
40 de isocianato, como por ejemplo, trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano, óxido de dibutilestaño, octoato de estaño o
dilaurato de dibutilestaño, estaño-bis-(2-etilhexanoato), se pueden introducir inicialmente o agregarse posteriormente.
- A continuación se pueden agregar los componentes de A1) - A6) que dado el caso no se hubiesen agregado aún al
inicio de la reacción.
- 45 Durante la producción del prepolímero de poliuretano en la etapa A), la proporción molar de cantidad de sustancia de la
cantidad total de grupos de isocianato de A1) con respecto a la cantidad total de grupos reactivos al isocianato de A2) a
A6) es de 1.0 a 3.5 y preferentemente de 1.2 a 2.7.
- La conversión de los componentes A1) a A6) al prepolímero tiene lugar parcial o completamente, pero de preferencia
50 completamente. El grado de conversión se controla por lo general mediante seguimiento del contenido de NCO de la
mezcla de reacción. Para ello se pueden realizar mediciones espectroscópicas, por ejemplo, espectros infrarrojos o casi
infrarrojos, determinaciones del índice de refracción, así como análisis químicos, como análisis volumétricos de las
muestras tomadas. Así se pueden obtener polímeros de poliuretano en sustancia o en solución, que contienen grupos
55 de isocianato libre.
- Después o durante la producción de los polímeros de poliuretano de A1) a A6) tiene lugar, en caso de que aún no haya
ocurrido en las moléculas iniciales, la formación completa o parcial de sal de los grupos aniónicos o catiónicos que
actúan como dispersadores. En el caso de los grupos aniónicos se usan bases como amoníaco, carbonato de amonio o
hidrogenocarbonato de amonio, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, diisopropiletilamina, dimetiletanolamina,
60 dietiletanolamina, trietanolanamina, hidróxido de calcio o de sodio, preferentemente trietilamina, trietanolanamina,
dimetiletanolamina o diisopropiletilamina. La cantidad molar de sustancia de las bases oscila entre 50 y 150 % y
preferentemente entre 85 y 120 % de la cantidad de sustancia de los grupos aniónicos. En el caso de los grupos
catiónicos se usan, por ejemplo, dimetiléster de ácido sulfúrico, ácido tartárico o ácido fórmico. Si se usan solo

compuestos hidrofílicos no iónicos de A3) con grupos éter, se suprime el paso de neutralización. La neutralización también se puede llevar a cabo al mismo tiempo que la dispersión, pues el agua para la dispersión ya contiene el medio de neutralización.

5 En las siguientes etapas del método, los compuestos de B) se reaccionan con los grupos de isocianato restantes. Ese alargamiento/terminación de cadenas se puede realizar en medio disolvente antes de la dispersión, durante la dispersión o preferentemente en agua después de la dispersión.

10 Para la conversión de los grupos NCO aún libres en la etapa B) se usan aminoalcoholes, mono-, di- o poliaminas, así como hidrazina o hidrazida. Los compuestos monofuncionales para la reacción de alargamiento pueden ser aminoalcoholes y monoaminas, como las mencionadas en A3), preferentemente aminoalcoholes o monoaminas de cadena larga, tales como etanolamina, dietanolamina, 1-hexilamina, 1-octilamina, 1-decilamina, 1-dodecilamina, 1-tetradecilamina, 1-hexadecilamina, 1-octadecilamina, 1-eicosilamina. Como compuestos bi- o polifuncionales se pueden usar, por ejemplo, etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isofofonadiamina, la mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metil-pentametildiamina, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 4,4'-diaminociclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetilanolamina, aminopropilanolamina, sodio-(2-aminoetil)-2-aminoetilsulfonato, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y 1,4-xililendiamina y 4,4'-diaminodiclohexilmetano, dimetiletilendiamina, hidrazina, dihidrazida de ácido adípico o dihidrazida de ácido oxálico.

20 El grado de alargamiento de la cadena, es decir la relación de equivalencia de los grupos NH reactivos recién añadidos de los compuestos empleados en B) para el alargamiento de cadenas con respecto a los grupos NCO libres del prepolímero se encuentra preferentemente entre 0.8 y 1.2.

25 Opcionalmente, los compuestos de B) se pueden usar en los métodos de acuerdo con la invención, diluidos con agua y/o un disolvente, solos o mezclados, en donde básicamente es posible cualquier orden en la adición. Preferentemente, la producción de las dispersiones de poliuretano-poliurea de acuerdo con la invención tiene lugar, introduciendo el polímero libre de disolvente o disuelto o el polímero de poliuretano con cadena alargada, opcionalmente bajo fuerte cizallamiento, como por ejemplo, fuerte agitación, en el agua de dispersión o, viceversa agitando el agua de dispersión en el prepolímero o polímero o sus soluciones.

Las dispersiones obtenidas de esta manera tienen un contenido sólido de 10 a 70 % en peso, preferentemente entre 20 y 65 % en peso y en particular preferentemente de 25 a 60 % en peso.

35 Según el grado de neutralización y el contenido de grupos iónicos, la dispersión puede ser muy fina, de manera que prácticamente tenga la apariencia de una solución, pero también son posibles formas gruesas, que también son suficientemente estables.

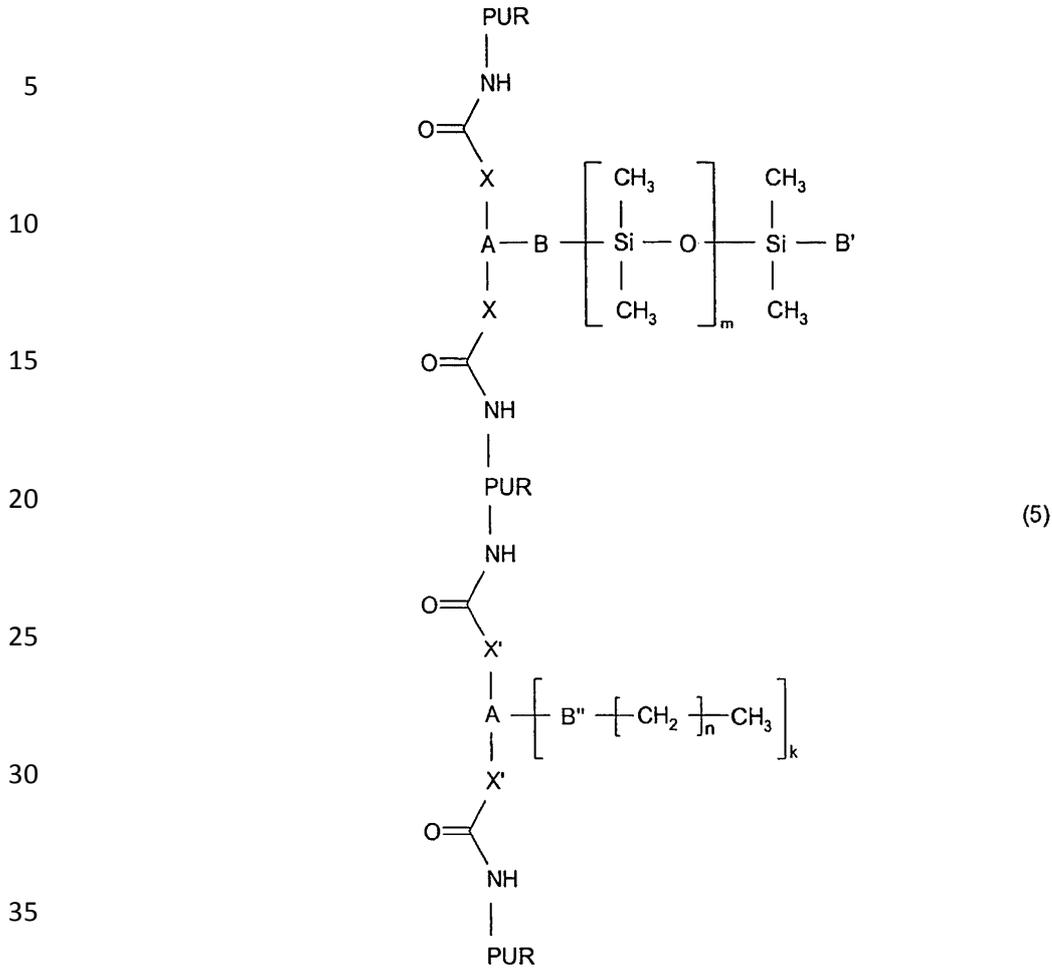
40 Otro objetivo de la invención son mezclas de las dispersiones de poliuretano-poliurea de acuerdo con la invención con otros aglutinantes y agentes de reticulación acuosos, que se usan para fabricar composiciones de recubrimiento. Para ello, también se pueden usar agentes auxiliares o aditivos conocidos en la tecnología de los recubrimientos, como por ejemplo, espesantes, rellenos, pigmentos, ceras, medios de agarre, colorantes, disolventes, agentes auxiliares del proceso y reticulantes. Como agentes auxiliares o aditivos se prefieren en particular las nanopartículas, polímeros y siliconas parcialmente fluoradas o perfluoradas. En especial se prefieren los agentes auxiliares y aditivos mencionados en los siguientes documentos: DE4328917, DE102004040266, DE19649953, WO2005/078182, US6171515, US4599438, US5385999, DE4240274.

50 Otro objetivo de la invención son los recubrimientos de las dispersiones de poliuretano-poliurea de acuerdo con la invención y/o sus mezclas antes mencionadas sobre cualquier sustrato, como por ejemplo, metal, madera, vidrio, fibras de vidrio, fibras de carbono, piedra, minerales cerámicos, hormigón, plástico duro y flexible de diferentes tipos, tejido y textiles no tejidos, cuero, cuero dividido, cuero artificial, papel, fibra dura, paja, betún, que opcionalmente antes del recubrimiento también podrían estar provistas de otras capas base o opcionalmente después del recubrimiento se podrían agregar otros recubrimientos.

55 Los sustratos preferidos son el cuero y el cuero artificial. Los sustratos preferidos especialmente son el cuero plena flor y desflorado así como el cuero dividido.

Las poliuretano-poliureas de acuerdo con la invención contienen como elemento estructural principal aquellos de la fórmula (5).

60

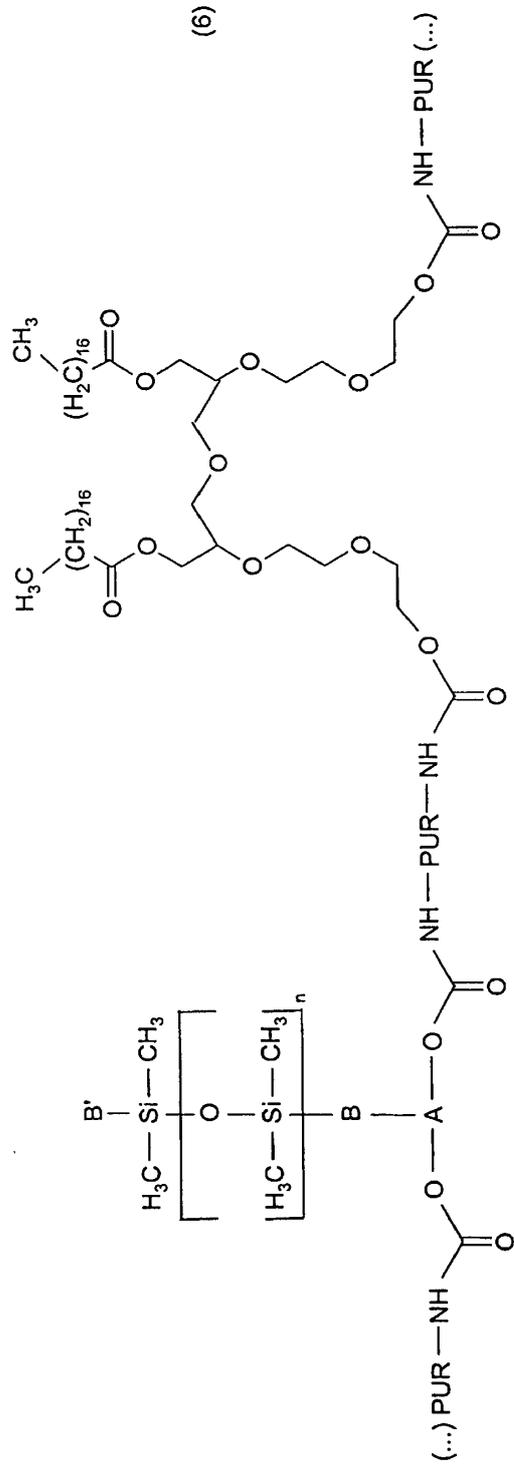


40 en donde

- 45 X, X' significan independientemente uno de otro O, S, NH, NR,
 A, A', B, B', B'' independientemente uno del otro, representan grupos de hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, que opcionalmente pueden contener heteroátomos seleccionados de N, O, P y/o S, y que no son reactivos a los isocianatos,
 m un número de 3 a 55, preferentemente de 4 a 25, en particular de 6 a 20.
 n un número de 6 a 23, preferentemente de 10 a 21, en particular 14 a 19.
 50 PUR la poliuretano-poliurea formada mediante la reacción de los componentes A1), A2), A3), A4) y B).

Si se introducen las unidades estructurales de acuerdo con la fórmula (2) y (4), entonces se obtiene para X = O una estructura de fórmula (6)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60



Ejemplos

Ejemplo comparativo PU-1:

5 Se introducen 190,3 g (95 mmol) de policarbonatodiol sobre una base de hexanodiol (OHZ = 56) y 14,1 g (105 mmol) de ácido dimetilolpropiónico a 60 °C y se añaden 85,5 g (385 mmol) de isoforondiisocianato. La mezcla se agita durante 3 horas a aproximadamente 90 °C. El valor NCO alcanza luego 5.26 % (valor aritmético de NCO: 5.36 %). A ese prepolímero se le añaden 150 g de acetato de metilo y la solución se enfría a 30 °C. Finalmente, se añaden 10.6 g (105 mmol) de trietilamina y se añaden 484 g de agua fría a la solución de prepolímero agitando fuertemente durante un período de 5 min y luego se agita de nuevo durante 10 min. A la dispersión obtenida se añade en un período de 5 min una solución de 8.62 g (172.4 mmol) de monohidrato de hidrazina (se corresponde con el 95 % de la cantidad de la diamina necesaria aritméticamente) en 50 g de agua y se agita durante 10 min. Por último, se separa al vacío el acetato de metilo y se ajusta el contenido sólido con agua hasta 35 % en peso.

15 Ejemplo PU-2 de acuerdo con la invención:

Se introducen 190,3 g (95 mmol) de policarbonatodiol sobre una base de hexanodiol (OHZ = 56) y 17.4 g (130 mmol) de ácido dimetilolpropiónico, 15.0 g (15 mmol) de α -((3-(2,2-Bis(hidroximetil)-butoxi)-propil)-dimetilsilil- ω -((butildimetilsilil)-oxi)-polí(dimetilsiloxano) con un peso molecular de 1.000 g/mol y 18.8 g (21.5 mmol) de distearatode diglicérol, etoxilizado con un promedio de 4 unidades de óxido de etileno a 60 °C y añaden 108.8 g (490 mmol) de isoforondiisocianato. La mezcla se agita durante 3 horas a aproximadamente 90 °C. El valor NCO alcanza luego 5.26 % (valor aritmético de NCO: 5.50 %). A ese prepolímero se le añaden 200 g de acetato de metilo y la solución se enfría a 30 °C. Finalmente, se añaden 13.6 g (135 mmol) de trietilamina y se añaden 577 g de agua fría a la solución de prepolímero agitando fuertemente durante un período de 5 minutos y luego se agita de nuevo durante 10 minutos. A la dispersión obtenida se agrega en un período de 5 minutos una solución de 10.0 g (199.7 mmol) de monohidrato de hidrazina (se corresponde con el 95 % de la cantidad de la diamina necesaria aritméticamente) en 50 g de agua y se agita durante 10 minutos. Por último, se separa al vacío el acetato de metilo y se ajusta el contenido sólido con agua hasta 35 % en peso.

30 Para comparar la resistencia a la suciedad y la capacidad de limpieza se usan cueros que ya están provistos de un recubrimiento de la primera capa usual para cueros usados en automóviles y un recubrimiento con pintura de color beige.

Como capa de terminación se aplican las siguientes mezclas mediante aplicación con espray:

35 **Capa de terminación T1:**

500 g de agua, 360 g de PU-1, 40 g de agente de reticulación que contiene grupos de isocianato solubles en agua con una funcionalidad al isocianato de > 3.

40 **Capa de terminación T2:**

500 g de agua, 360 g de PU-2, 40 g de agente de reticulación que contiene grupos de isocianato solubles en agua con una funcionalidad al isocianato de > 3.

45 La aplicación de T1 o T2 tiene lugar mediante pulverización dos veces con una pistola pulverizadora, de manera que cada vez aproximadamente 15 g/m² de la capa de terminación no secado se encuentre sobre el cuero. Entre las dos aplicaciones pulverizadas el recubrimiento se seca en un canal de secado.

50 El análisis de la resistencia a la suciedad y de la capacidad de limpieza tiene lugar de acuerdo con la siguiente hoja de prueba de la Unión de la Industria Automotriz: "VDA 230-212 - Leder, Kunststoffbahnenwaren und Textilien für Kraftfahrzeuge - Bestimmung des Anschmutz- und Reinigungsverhaltens - Verfahren mit Anschmutzgewebe". Una parte de esa hoja de prueba es la determinación del grado de suciedad de acuerdo con la norma ISO 105-A03 (escala de gris), en donde la yema del dedo sucia se evalúa a simple vista en comparación con el cuero limpio. El grado de suciedad se obtiene de una escala de 1 (muy sucia) a 5 (limpia). La evaluación de la capacidad de ensuciarse tiene lugar inmediatamente después de ensuciarla. Para evaluar la capacidad de limpieza, la pieza sometida a prueba se limpia en correspondencia con la hoja de prueba 24 horas después de ensuciarse y se vuelve a valorar.

60 Un cuero tratado con T1 alcanza un grado de suciedad de 1. Luego de la limpieza el grado de suciedad es de 2.

Un cuero tratado con T2 alcanza un grado de suciedad de 2-3. Luego de la limpieza el grado de suciedad es de 4.

Reivindicaciones

1. Métodos para la producción de dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea en los cuales

A) en primer lugar, se produce un prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO mediante la conversión de

A1) poliisocianatos con

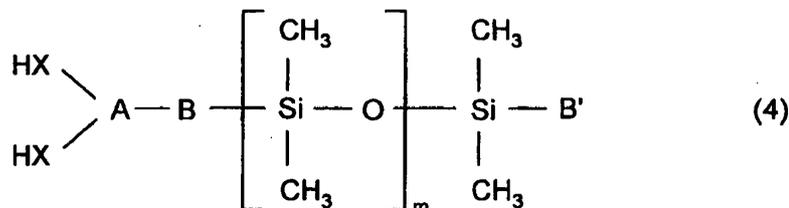
A2) polioles y/o poliaminas poliméricos que tienen pesos moleculares promedios en número mayor que 400 a 8 000 g/mol,

A3) si fuera necesario, compuestos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular promedio en número de 17-400 g/mol, seleccionados del grupo compuesto por mono- y polialcoholes, mono- y poliaminas, así como aminoalcoholes,

A4) compuestos hidrofílicos reactivos al isocianato, iónicos o potencialmente iónicos y/o compuestos hidrofílicos reactivos al isocianato, no iónicos,

A5) compuestos reactivos al isocianato, que contienen al menos un grupo C₇- a C₂₄-alquilo o C₇- a C₂₄-alqueno, y

A6) compuestos reactivos al isocianato, que contienen al menos un grupo polisiloxano de la fórmula (4)



en donde

X representa O, S, NH o NR,

A, B, B' independientemente uno del otro, representan grupos de hidrocarburo con 1 a 30 átomos de carbono, que, si fuera necesario, pueden contener heteroátomos seleccionados de N, O, P y/o S, y que no son reactivos a los isocianatos,

m representa un número de 3 a 55,

y en donde los grupos polisiloxano introducidos por el componente A6) están presentes como cadenas laterales, y

B) los grupos NCO del prepolímero aún libres se convierten con monoaminas, poliaminas, hidrazina y/o hidrazidas reactivas al isocianato, de manera tal que se logre una proporción molar calculada de los grupos NH reactivos al isocianato con relación a los grupos NCO de 0.7 a 1.2.

2. Métodos de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los grupos C₇- a C₂₄-alquilo o C₇- a C₂₄-alqueno introducidos por el componente A5) están presentes como cadenas laterales.

3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, en donde

C) el prepolímero obtenido del paso A) se produce en cetonas o ésteres alifáticos y/o se disuelve o se diluye en cetonas o ésteres alifáticos después de la conversión en el paso A).

4. Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-3, en donde los componentes A1) son diisocianatos.

5. Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-4, en donde los componentes A1) son diisocianatos alifáticos.

6. Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-5, en donde los componentes A2) a A6) consisten en términos molares mayores que el 95% de los compuestos que tienen uno o dos grupos reactivos al isocianato, en donde los grupos de ácido carboxílico no se consideran reactivos al isocianato.

- 5 **7.** Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-6, en donde el prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO se obtiene mediante reacción de 10 a 45 % en peso del componente A1), 30 a 80 % en peso del componente A2), 0 a 10 % en peso del componente A3), 0.1 a 20 % en peso del componente A4), 0.1 a 20 % en peso de componente A5) y 0.1 a 20 % en peso de componente A6), en donde la suma de todos los componentes mencionados asciende al 100 % en peso.
- 8.** Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-7, en donde los compuestos de acuerdo con A5) contienen al menos una cadena alquilo o alquenilo no ramificada de 7 a 24 carbonos.
- 10 **9.** Método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde los compuestos de acuerdo con A5) contienen al menos una cadena alquilo no ramificada, saturada de 11 a 22 carbonos.
- 10.** Método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde los compuestos de acuerdo con A5) contienen al menos una cadena alquilo no ramificada, saturada de 15 a 20 carbonos.
- 15 **11.** Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-10, en donde en los compuestos de acuerdo con A6), m representa un número de 4 a 25.
- 20 **12.** Método de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1-10, en donde en los compuestos de acuerdo con A6), m representa un número de 6 a 20.
- 13.** Dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea, que pueden obtenerse de acuerdo con el método descrito en una de las reivindicaciones 1 a la 12.
- 25 **14.** Uso de dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea de acuerdo con la reivindicación 13 para la producción de recubrimientos.
- 15.** Recubrimientos, que pueden obtenerse a partir de dispersiones acuosas de poliuretano-poliurea de acuerdo con la reivindicación 14.
- 30 **16.** Sustratos recubiertos con recubrimientos de acuerdo con la reivindicación 15.
- 17.** Sustratos de superficies flexibles recubiertos con recubrimientos de acuerdo con la reivindicación 15.
- 35 **18.** Sustratos de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el sustrato es cuero o cuero artificial.
- 19.** Sustrato de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el cuero es un cuero plena flor, desflorado o dividido.