

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 276**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2012** **E 12710741 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016** **EP 2694563**

54 Título: **Dispersiones de poliuretano urea**

30 Prioridad:

04.04.2011 EP 11160951

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.03.2016

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

GRABLOWITZ, HANS GEORG;
FELLER, THOMAS;
MICHAELIS, THOMAS y
AVTOMONOV, EVGENY

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 564 276 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 de poliuretano urea

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano urea a base de poliéster polioles, dispersiones que dan como resultado bajas emisiones y se usan como composiciones de revestimiento.

5 Las dispersiones acuosas de poliuretano urea (PUD) se han llegado a establecer como composiciones de revestimiento en una gran diversidad de campos debido a sus excelentes propiedades tales como elasticidad, resistencia a disolventes y capacidad de formación de película. Además, el contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) es, en principio, muy bajo y da como resultado revestimientos de baja emisión que no son nocivos para la salud. En algunas aplicaciones, tales como, por ejemplo, en el caso de revestimientos para interiores de
10 automóviles, se requieren emisiones particularmente bajas debido a estándares legales o técnicos (véase por ejemplo el documento VDA 278). Dependiendo de la composición del poliuretano, se obtienen revestimientos de poliuretano que tienen diferente elasticidad y dureza, siendo esto posible, como se sabe, a la personalización de las propiedades a través de la proporción de poliisocianato con respecto a polioliol, la estructura del polioliol y del poliisocianato, y la masa molar del polioliol. Para revestimientos en sustratos flexibles, tales como, por ejemplo, elastómeros, cuero, textiles y fibras de vidrio, las PUD cuyas películas tienen una elongación > 500 % y cuyo segmento blando no se puede cristalizar se usan muy frecuentemente con el fin de garantizar una flexibilidad adecuada a baja temperatura.

Tales PUD se sintetizan con frecuencia sobre la base de poliéster dioles, que a su vez se pueden obtener mediante policondensación de ácidos dicarboxílicos con dialcoholes. Por razones económicas, como el ácido dicarboxílico se usa con frecuencia ácido adípico y/o ácido ftálico y reaccionan con uno o más dialcoholes diferentes a temperatura elevada con la escisión de agua. Sin embargo, como productos secundarios se forman productos de condensación intramolecular, denominados ésteres anulares; éstos no contienen ningún grupo reactivo hacia los poliisocianatos pero, teniendo en cuenta sus propiedades termofísicas, pueden contribuir en las emisiones totales de un revestimiento.

25 Existen muchos ejemplos de dispersiones acuosas de poliuretano urea basadas en poliéster polioles amorfos que se pueden usar para tales aplicaciones (véanse por ejemplo los documentos US20070049684, EP2254923, EP1027381), pero no se van a encontrar detalles con respecto al contenido de ésteres anulares.

El documento US5961906 desvela dispersiones de poliuretano urea basadas en poliéster polioliol que tienen una elongación máxima > 300 %, en las que el poliéster polioliol se basa en ácido adípico y/o ácido succínico. No hay disponibilidad de información con respecto a la presencia de ésteres anulares, y los poliuretanos resultantes se diseñan de modo que sean tan biodegradables como sea posible, lo que representa una desventaja importante cuando se usan como composiciones de revestimiento de textiles ya que el revestimiento no tiene longevidad.

El documento EP729483 desvela espumas de poliuretano basadas en poliéster de baja formación de vaho, en las que los poliéster polioles se componen de un modo tal que no se puede formar ningún éster anular que tenga un tamaño de 12 a 14 átomos. Los poliéster polioles siempre consisten en una proporción de ácido adípico y contienen pentaeritritol como un componente de prolongación de cadena, y como resultado de esto la funcionalidad llega a ser de forma notable > 2, que hace imposible el uso de estos polioles en la preparación de dispersiones de poliuretano urea debido a una reticulación excesiva.

Un objeto de la presente invención es proporcionar dispersiones acuosas de poliuretano urea que, cuando se usan en composiciones de revestimiento, son adecuadas para el revestimiento de sustratos flexibles y al mismo tiempo tienen un bajo contenido de ésteres anulares.

De forma sorprendente, el objeto de la presente invención se ha conseguido por que algunas dispersiones acuosas de poliuretano urea están compuestas de poliéster dioles amorfos, que a su vez están compuestas de ácido succínico y al menos dos compuestos dihidroxi diferentes. La dispersión acuosa de poliuretano urea contiene
45 polímeros de poliuretano urea compuestos de

- a) de un 5 a un 40 % en peso de al menos un poliisocianato alifático o aromático que tiene una funcionalidad ≥ 2 ,
- b) de un 40 a un 90 % en peso de al menos un poliéster polioliol amorfo que tiene una funcionalidad ≥ 2 y una masa molar media en número M_n de 400 a 8000 g/mol, compuesto de ácido succínico y al menos dos compuestos dihidroxi diferentes cuyo esqueleto de carbono contiene de 2 a 12 átomos de carbono,
- 50 c) de un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un compuesto reactivo con isocianato que tiene una funcionalidad ≥ 2 que contiene grupos potencialmente iónicos,
- d) de un 0,1 a un 17 % en peso de al menos una poliamina que tiene una masa molar M de 32 a 400 g/mol y una funcionalidad de 1 a 3,
- e) opcionalmente, de un 0 a un 15 % en peso de al menos un agente de hidrofiliación reactivo con isocianato no

iónico,

f) opcionalmente, de un 0 a un 7,0 % en peso de al menos un compuesto polihidroxi que tiene una masa molar < 400 g/mol y una funcionalidad de 2 a 4,

5 g) opcionalmente, de un 0 a un 8,0 % en peso de al menos un agente de neutralización para neutralizar los grupos potencialmente iónicos del componente c),

en la que la suma de los componentes a) a g) es un 100 % en peso.

Se da preferencia a polímeros de poliuretano urea compuestos de

a) de un 7,5 a un 40 % en peso de al menos un poliisocianato alifático o aromático que tiene una funcionalidad ≥ 2 ,

10 b) de un 45 a un 85 % en peso de al menos un poliéster polioliol que tiene una funcionalidad 2 y una masa molar media en número M_n de 400 a 8000 g/mol, compuesto de ácido succínico y al menos dos compuestos dihidroxi diferentes cuyo esqueleto de carbono contiene de 2 a 12 átomos de carbono,

c) de un 0,4 a un 4,5 % en peso de al menos un compuesto isocianato- reactivo que tiene una funcionalidad ≥ 2 que contiene grupos potencialmente iónicos,

15 d) de un 0,25 a un 15 % en peso de al menos una poliamina que tiene una masa molar de 32 a 400 g/mol y una funcionalidad de 1 a 3,

e) opcionalmente, de un 0 a un 15 % en peso de al menos un agente de hidrofiliación reactivo con isocianato no iónico,

20 f) opcionalmente, de un 0 a un 7,0 % en peso de al menos un compuesto polihidroxi que tiene una masa molar n < 400 g/mol y una funcionalidad de 2 a 4,

g) opcionalmente, de un 0 a un 8,0 % en peso de al menos un agente de neutralización para neutralizar los grupos potencialmente iónicos del componente c),

en los que la suma de los componentes a) a g) es un 100 % en peso.

Se da preferencia en particular a polímeros de poliuretano urea compuestos de

25 a) de un 10 a un 30 % en peso de al menos un poliisocianato alifático o aromático que tiene una funcionalidad ≥ 2 ,

b) de un 50 a un 80 % en peso de al menos un poliéster polioliol que tiene una funcionalidad 2 y una masa molar media en número M_n de 400 a 8000 g/mol, compuesto de ácido succínico y al menos dos compuestos dihidroxi diferentes cuyo esqueleto de carbono contiene de 2 a 12 átomos de carbono,

30 c) de un 0,75 a un 4,0 % en peso de al menos un compuesto isocianato- reactivo que tiene una funcionalidad ≥ 2 que contiene grupos potencialmente iónicos,

d) de un 0,7 a un 12 % en peso de al menos una poliamina que tiene una masa molar de 32 a 400 g/mol y una funcionalidad de 1 a 3,

35 e) opcionalmente, de un 0 a un 15 % en peso de al menos un agente de hidrofiliación reactivo con isocianato no iónico,

f) opcionalmente, de un 0 a un 7,0 % en peso de al menos un compuesto polihidroxi que tiene una masa molar < 400 g/mol y una funcionalidad de 2 a 4,

g) opcionalmente, de un 0 a un 8,0 % en peso de al menos un agente de neutralización para neutralizar los grupos potencialmente iónicos del componente c),

40 en los que la suma de los componentes a) a g) es un 100 % en peso.

La masa molar media en número M_n de los poliéster polioliol se determina mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno en tetrahidrofurano a 23 °C.

45 El poliéster polioliol usado de acuerdo con la invención es preferentemente amorfo. Preferentemente, tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de -80 °C a 0 °C, de forma particularmente preferente en el intervalo de -70 °C a -10 °C, determinada con medida de DSC de acuerdo con la norma DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/minuto.

- Algunos poliisocianatos adecuados a) son los poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos conocidos *per se* por la persona experta en la materia. Algunos poliisocianatos adecuados a) son, por ejemplo, diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de 1,5-pentametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametileno, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o mezclas de los mismos de cualquier contenido de isómero deseado, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno o diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno hidrogenado, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 2,4'- o 4,4'-difenilmetano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 2,6-diisocianatohexanoatos de (S)-alquilo o 2,6-diisocianatohexanoatos de (L)-alquilo.
- 5 El uso equilibrado de poliisocianatos que tienen una funcionalidad > 2 también es posible. Estos incluyen diisocianatos modificados que tienen una estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazinatriona y/o oxadiazinatriona, así como poliisocianatos sin modificar que tienen más de 2 grupos NCO por molécula, por ejemplo diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (trisisocianato de nonano) o 4,4',4"-trisisocianato de trifenilmetano.
- 10 Se da preferencia a poliisocianatos o mezclas de poliisocianato del tipo mencionado anteriormente que tienen únicamente grupos isocianato unidos de forma alifática y/o cicloalifática que tienen una funcionalidad media de 2 a 4, preferentemente de 2 a 2,6 y de forma particularmente preferente de 2,2,4.
- Algunos poliéster polioles que se pueden usar como compuestos b) tienen un peso molecular medio en número M_n de 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 400 a 6000 g/mol y de forma particularmente preferente de 400 a 3000 g/mol. El peso molecular medio en número M_n de los poliéster polioles se determina mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrón de poliestireno en tetrahidrofurano a 23 °C. Su índice de hidroxilo de acuerdo con la norma DIN ISO 4629 es de 22 a 400 mg de KOH/g, preferentemente de 30 a 300 mg de KOH/g y de forma particularmente preferente de 40 a 250 mg de KOH/g, y tienen una funcionalidad OH de 1 a 6, preferentemente de 1,5 a 4,0, de forma particularmente preferente de 1,9 a 2,1.
- 20 Los poliéster polioles b) se preparan de acuerdo con la técnica anterior preferentemente por policondensación a partir de ácido succínico, anhídrido succínico y/o ésteres de ácido succínico con dos compuestos dihidroxi diferentes que tienen masas molares de 62 a 300 g/mol, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y funcionalidad es de al menos 2, que pueden estar ramificados o sin ramificar y los grupos hidroxilo de los mismos son primarios o secundarios. Los compuestos dihidroxi también pueden contener grupos éter. Preferentemente, los compuestos dihidroxi se seleccionan entre el grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y oligotetrahidrofuranos que tienen grupos terminales hidroxilo. De forma particularmente preferente, los dos compuestos dihidroxi se seleccionan entre dioles que tienen un esqueleto de carbono de tres a seis átomos de carbono, de la forma más particularmente preferente entre el grupo que consiste en hexanodiol, neopentil glicol y 1,3-propanodiol.
- 25 La proporción de mezcla molar de los dos compuestos dihidroxi se elige de modo que el poliéster resultante sea amorfo. Un poliéster amorfo no presenta ningún máximo de fusión o cristalización o un máximo de cristalización que se relacione con una entalpía de fusión $\Delta_m H < 10$ J/g de la medida de DSC de acuerdo con la norma DIN 65467.
- 30 La preparación de los poliéster polioles b) se realiza de acuerdo con la técnica anterior a temperatura elevada en el intervalo de 150 a 250 °C y con la aplicación de un vacío de 1 a 100 mbar y/o con una corriente de nitrógeno, usando opcionalmente un catalizador de esterificación o transesterificación, completándose la reacción hasta un punto tal que el índice de acidez de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114 es inferior a un valor de 5 mg de KOH/g.
- 35 El ácido succínico para la preparación del componente b) se puede obtener tanto de materiales de partida petroquímicos como de fuentes regenerativas y renovables, procedimiento de preparación que evoluciona frecuentemente a través de un procedimiento de fermentación de almidón o biomasa, como seres de la, por ejemplo, en los documentos DE 10 2008 051727 A1 y DE 10 2007 019184.
- El componente c) contiene grupos potencialmente iónicos, que pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica. Los compuestos que tienen una acción de dispersión catiónica, aniónica o no iónica son los que contienen, por ejemplo, grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o grupos que se pueden convertir en los grupos mencionados anteriormente mediante formación de sal (grupos potencialmente iónicos) o grupos poliéter y se pueden incorporar en las macromoléculas mediante grupos que reaccionan con isocianato que están presentes. Algunos grupos que reaccionan con isocianato adecuados son grupos hidroxilo y amina.
- 50 Algunos compuestos iónicos o potencialmente iónicos adecuados c) son, por ejemplo, ácidos mono y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono y diaminocarboxílicos, ácidos mono y dihidroxisulfónicos, ácidos mono y diaminosulfónicos así como ácidos mono y dihidroxifosfónicos o ácidos mono y diaminofosfónicos y sus sales, tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipivalico, N-(2-aminoetil)- β -alanina, ácido 2-(2-
- 55

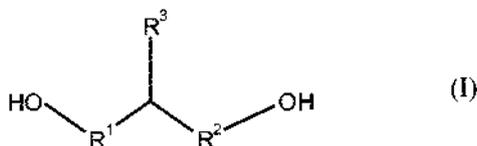
amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamin-propil o -butil-sulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin- β -etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y sus sales de álcali y/o amonio; el aducto de bisulfito sódico con 2-buten-1,4-diol, sulfonato de poliéter, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO_3 descrito, por ejemplo, en el documento DE-A 2 446 440 (páginas 5-9, fórmulas I-III), así como unidades estructurales que se pueden convertir en grupos catiónicos, tales como N-metil-dietanolamina como componentes de prolongación de cadena hidrófilos. Algunos compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferentes son los que tienen grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio y tienen una funcionalidad de 1,9 a 2,1. Los compuestos iónicos particularmente preferentes tienen una funcionalidad amina de 1,9 a 2,1 y contienen grupos sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como las sales de N-(2-aminoetil)- β -alanina, de ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico o del producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1).

Las poliaminas d) usadas para la prolongación de cadena tienen preferentemente una funcionalidad de 1 a 2 y son, por ejemplo, di o poliaminas así como hidrazidas, por ejemplo etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina y 4,4-diaminodiclohexilmetano, dimetiletilendiamina, hidrazina o dihidrazida del ácido adípico.

En principio, también se tienen en consideración como componente d) algunos compuestos que contienen hidrógeno activo de diferente reactividad hacia grupos NCO, tales como compuestos que contienen, además de un grupo amino primario, también grupos amino secundario o, además de un grupo amino (primario o secundario), también grupos OH. Algunos ejemplos de los mismos son aminas primarias/secundarias, tales como 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilamino-propano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, también alcanolaminas tales como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol o neopentanolamina.

Se da preferencia a dietanolamina y/o hidrazina y/o isoforondiamina (IPDA) y/o etilendiamina. Se da preferencia en particular a hidrazina y/o isoforondiamina y/o etilendiamina. La preferencia más particular se da a una mezcla de hidrazina e IPDA.

Algunos compuestos adecuados e) que tienen una acción de hidrofiliación de forma no iónica son, por ejemplo, éteres de polioxialquileo que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Tales poliéteres contienen una cantidad de un 30 % en peso a un 100 % en peso de unidades estructurales derivadas de óxido de etileno. Existen poliéteres lineales adecuados que tienen una funcionalidad de 1 a 2, y además compuestos de fórmula general (I)



en la que

R^1 y R^2 cada uno independientemente del otro representa un radical divalente alifático, cicloalifático o aromático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, que se puede interrumpir con átomos de oxígeno y/o nitrógeno, y

R^3 representa un radical de óxido de polietileno terminado en alcoxi.

Los compuestos e) que tienen una acción de hidrofiliación de forma no iónica también son, por ejemplo, poliéter alcoholes de óxido de polialquileo monohídricos que tienen, en la media estadística, de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula, y que se pueden obtener de una manera conocida *per se* mediante alcoxilación de moléculas de partida adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª Edición, Volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim, 31-38).

Algunas moléculas de partida adecuadas son, por ejemplo, monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los 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 tetrahidrofurfúrico, dietilenglicol monoalquil éteres tales como, por ejemplo, dietilenglicol monobutil éter, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etil-ciclohex-ilamina o diciclohexilamina así como aminas secundarias heterocíclicas

tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Otras moléculas de partida preferentes son monoalcoholes saturados. Se da preferencia en particular al uso de dietilenglicol monobutil éter como molécula de partida.

5 Algunos óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son en particular óxido de etileno y óxido de propileno, que se pueden usar en la reacción de alcoxilación en cualquier secuencia deseada o como alternativa en mezcla.

La masa molar media en número M_n de los óxidos de alquileo es de 300 g/mol a 6000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 4000 g/mol y de forma particularmente preferente de 750 g/mol a 3000 g/mol, con una funcionalidad de 1. El peso molecular medio en número M_n de los óxidos de alquileo se determina mediante cromatografía de permeación en gel con respecto a un patrón de poliestireno en tetrahidrofurano a 23 °C.

10 Algunos compuestos monofuncionales de hidrofiliación de forma no iónica adecuados e) de ese tipo son, por ejemplo, alcoxipoliéterenglicoles monofuncionales tales como, por ejemplo, metoxipoliéterenglicoles (MPEG Carbowax® 2000 o Metoxi PEG-40, intervalo de peso molecular de 1800 a 2200, The Dow Chemical Company), poliéter monoalquil éteres monofuncionales tales como, por ejemplo, LB 25 compuesto de butanol y óxido de etileno así como óxido de propileno, que tiene una masa molar media de M_n de 2250 g/mol de Bayer MaterialScience, poliéter aminas monofuncionales (Jeffamina® M 1000, proporción molar de PO/EO de 3/19 y M 2070, proporción molar de PO/EO de 10/31, Huntsman Corp.).

Como compuesto se usa preferentemente e) MPEG Carbowax® 2000, LB 25 o Jeffamina® M 2070. Son particularmente preferentes MPEG Carbowax® 2000 o LB 25.

20 Los polioles de bajo peso molecular f) que se pueden usar opcionalmente en la formación de las resinas de poliuretano por lo general provocarán rigidez y/o ramificación de la cadena de polímero. El peso molecular es preferentemente de 62 a 200 y su funcionalidad es preferentemente de 2 a 3. Algunos polioles adecuados c) pueden contener grupos alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Aquí se pueden mencionar, por ejemplo, los polioles de bajo peso molecular que tienen hasta aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula, tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, 25 ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, hidroquinona dihidroxietil éter, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano) así como mezclas de los mismos, así como trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol. También es posible usar éster dioles tales como, por ejemplo, éster del ácido δ -hidroxibutil- δ -hidroxi-caproico, éster del ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutírico, éster del ácido adípico (β -hidroxietilo) o éster de bis(β -hidroxietilo) del ácido tereftálico. Se da preferencia en particular a hexanodiol 30 y/o trimetilolpropano y/o butanodiol.

Los agentes de neutralización g) que se van a usar opcionalmente para la neutralización de los grupos potencialmente iónicos c) se usan después o durante la preparación de los prepolímeros de poliuretano de a), a) y c) si no contiene grupos amino así como opcionalmente de e) y f), si esto todavía no se ha realizado en las moléculas de partida, la formación de sal parcial o completa de los grupos que tienen acción de dispersión de forma aniónica y/o de forma catiónica. En el caso de grupos iónicos, para este fin se usan bases tales como amoniaco, carbonato de amonio o hidrógeno carbonato, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, diisopropiletilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, hidróxido potásico o carbonato sódico, preferentemente trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropiletilamina. La cantidad de base es de un 50 a un 100 %, preferentemente de un 60 a un 90 %, de la cantidad de grupos aniónicos. En el caso de grupos catiónicos, se usa éster de dimetilo del ácido sulfúrico o ácido succínico. Si solamente se usan compuestos hidrofiliados de forma no iónica con grupos éter, la 35 etapa de neutralización se omite. La neutralización también se puede realizar al mismo tiempo que la dispersión si el agua de dispersión ya contiene al agente neutralizante.

La preparación de la dispersión acuosa de poliuretano se puede realizar en una o más etapas en fase homogénea o, en el caso de una reacción de múltiples etapas, parcialmente en fase dispersa. Cuando la poliadición se ha realizado 45 completa o parcialmente, se produce una etapa de dispersión, emulsión o disolución. A continuación, se realiza opcionalmente una poliadición o modificación en fase dispersa.

Todos los procedimientos conocidos a partir de la técnica anterior se pueden usar para la preparación de las dispersiones de poliuretano urea de acuerdo con la invención, tales como la fuerza de emulsión/cizallamiento, acetona, mezcla de prepolímero, emulsión en estado fundido, cetimina y procedimientos de dispersión espontánea 50 de sólidos o derivados de los mismos. Un resumen de estos procedimientos se va a encontrar en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weilo, Erweiterungs- und Folgebände zur 4. Auflage, Volumen E20, H. Bartl y J. Falbe, Stuttgart, New York, Thieme 1987, p. 1671-1682). Son preferentes los procedimientos de emulsión en estado fundido y de acetona. El procedimiento de acetona es particularmente preferente.

Normalmente, todos o algunos de los componentes a) a g), que no contienen grupos amino primarios o secundarios, 55 y uno o más poliisocianatos a) se colocan en el reactor para preparar un prepolímero de poliuretano y, se diluyen opcionalmente con un disolvente que es miscible en agua pero inerte con respecto a grupos isocianato, pero preferentemente sin un disolvente, y se calienta a temperaturas elevadas, preferentemente en el intervalo de 50 a 120 °C.

- Algunos disolventes adecuados son, por ejemplo, acetona, butanona, acetato de etilo, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, dipropilenglicol dimetil éter y 1-metil-2-pirrolidona, que se pueden añadir no solamente al comienzo de la preparación sino también posteriormente, opcionalmente en porciones. Acetona y butanona son precedentes. Es posible realizar la reacción a presión normal o presión elevada, por ejemplo por encima de la temperatura de ebullición a presión normal de un disolvente que se añade opcionalmente, tal como, por ejemplo, acetona.
- Los catalizadores conocidos por que aceleran la reacción de adición de isocianato, tales como, por ejemplo, trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño, se pueden colocar adicionalmente en el recipiente de reacción al mismo tiempo o se pueden añadir posteriormente. El dilaurato de dibutilestaño es preferente.
- Cualquiera de los componentes (a) y/o b) a f), que no contienen grupos amino primarios o secundarios, que no se añadieron al comienzo de la reacción se dosifican a continuación. La proporción de grupos isocianato con respecto a grupos que reaccionan con isocianato en la preparación del prepolímero de poliuretano es de 0,90 a 4,00, preferentemente de 1,20 a 3,00, de forma particularmente preferente de 1,40 a 2,50. La reacción de los componentes a) con b), c), e) y f) se realiza, basándose en la cantidad total de grupos que reaccionan con isocianato, parcial o completamente, pero preferentemente de forma completa. El grado de conversión normalmente se controla siguiendo el contenido de NCO de la mezcla de reacción. Con ese fin, se pueden realizar tanto medidas espectroscópicas, por ejemplo espectros de infrarrojos o del infrarrojo cercano, determinaciones del índice de refracción como análisis químicos, tales como valoraciones, de muestras retiradas. Los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos sin isocianato se obtienen sin un disolvente o en solución.
- A continuación, en una etapa adicional del procedimiento, si no se ha realizado todavía o se ha realizado solo de forma parcial, el prepolímero resultante se disuelve con la ayuda de los disolventes mencionados anteriormente.
- A continuación, los posibles componentes con grupos funcionales NH_2 y/o NH c) y d) se hacen reaccionar con los grupos isocianato restantes. Esta prolongación/terminación de la cadena se puede realizar en disolventes antes de la dispersión, durante la dispersión o en agua después de la dispersión. Preferentemente, la prolongación de la cadena se realiza antes de la dispersión en agua.
- El grado de prolongación de la cadena, es decir, la proporción equivalente de grupos que reaccionan con NCO de los compuestos usados para la prolongación de la cadena con respecto a grupos NCO libres del prepolímero es de un 40 a un 100 %, preferentemente de un 60 a un 100 %, de forma particularmente preferente de un 70 a un 100 %.
- Los componentes c) y d) de amina, opcionalmente en solución en agua o en un disolvente, se pueden usar en el procedimiento de acuerdo con la invención de forma individual o en mezclas, siendo posible en principio cualquier secuencia de adición.
- Cuando se usan agua o disolventes orgánicos de forma simultánea como diluyentes, el contenido de diluyente es preferentemente de un 70 a un 95 % en peso.
- La preparación de la dispersión de poliuretano urea de acuerdo con la invención de los prepolímeros se realiza después de la prolongación de la cadena. Con este fin, el polímero de poliuretano disuelto y con prolongación de cadena, opcionalmente con cizallamiento pronunciado, tal como, por ejemplo, agitación vigorosa, se introduce en el agua de dispersión o, por el contrario, el agua de dispersión se agita en las soluciones de polímero. Preferentemente, el agua se añade al prepolímero disuelto.
- El disolvente contenido todavía en las dispersiones después de la etapa de dispersión normalmente se elimina posteriormente mediante destilación. La retirada durante la dispersión es posible del mismo modo.
- El contenido de sólidos de la dispersión de poliuretano poliurea de acuerdo con la invención es de un 20 a un 70 % en peso, preferentemente de un 30 a un 65 % en peso y de forma particularmente preferente de un 32 a un 62 % en peso.
- La invención también proporciona el uso de las dispersiones de poliuretano poliurea de acuerdo con la invención en la producción de composiciones de revestimiento para sustratos flexibles tales como, por ejemplo, textiles, cuero, papel así como fibras, tales como, por ejemplo, fibras de vidrio, fibras de plástico y fibras de grafito, preferentemente en la producción de revestimientos textiles.
- Las composiciones de revestimiento acuosas que contienen las dispersiones de poliuretano poliurea de acuerdo con la invención pueden contener sustancias y aditivos auxiliares como un componente adicional. Tales sustancias y aditivos auxiliares pueden ser coaglutinantes, agentes espesantes, promotores de adhesión, lubricantes, aditivos de humectación, colorantes, estabilizantes de la luz y agentes antienviejecimiento, pigmentos, agentes de flujo, agentes antiestáticos, absorbentes de UV, adyuvantes de formación de película, agentes antiespumantes o plastificantes.
- Las dispersiones de poliuretano poliurea de acuerdo con la invención se pueden usar como un componente en lacas basadas en agua para el revestimiento de superficies flexibles. Para este fin, las dispersiones de poliuretano poliurea de acuerdo con la invención se pueden mezclar con dispersiones de resina acuosa adicionales, tales como, por

ejemplo, dispersiones acuosas basadas en poliéster, poliuretano, poliuretano poliacrilato, poliacrilato, poliéter, poliacrilato de poliéster, resina alquídica, poliamida/imida o poliepóxido.

5 El revestimiento se puede producir con los diversos procedimientos de pulverización tales como, por ejemplo, procedimientos de pulverización con aire comprimido, sin aire o electrostáticos usando sistemas de pulverización de un, u opcionalmente dos componentes. Sin embargo, las lacas y las composiciones de revestimiento que contienen las dispersiones de poliuretano poliurea de acuerdo con la invención también se pueden aplicar con otros procedimientos, por ejemplo mediante revestimiento mediante aplicación por difusión, revestimiento con rodillo, pulverización, inmersión, impresión o rasqueta.

Ejemplos

10 Materiales en bruto y procedimientos

LB 25:	Poliéter monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno que tiene un contenido de óxido de etileno de un 84 %, índice de OH 25, Mn = 2250 g·mol ⁻¹ (Bayer MaterialScience AG, DE).
IPDI:	Desmodur® I, diisocianato de isoforona (Bayer MaterialScience AG, DE).
15 HDI:	Desmodur® H, diisocianato de 1,6-hexametileno (Bayer MaterialScience AG, DE).
IPDA:	Isoforondiamina (Bayer MaterialScience AG, DE).
AAS:	Diaminosulfonato, 45 % en agua, H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na (Bayer MaterialScience AG, DE).
HyHy:	Hidrato de hidrazina (Bayer MaterialScience AG, DE).
20 NPG:	Neopentil glicol (Aldrich, DE)
HXDO:	1,6-Hexanodiol (Aldrich, DE)
BDO:	1,4-Butanodiol (Aldrich, DE)
TMP:	Trimetilolpropano (Aldrich, DE)
EDA:	Etilendiamina (Aldrich, DE)
25 DMPS:	Ácido dimetilolpropiónico (Aldrich, DE)
TEA:	Trietilamina (Aldrich, DE)
Impranil DLS:	Dispersión de poliuretano urea a base de un adipato con hexanodiol y neopentil glicol
Impranil DL 1537	Dispersión de poliuretano urea a base de un ftalato con hexanodiol
Impranil DL 1554	Dispersión de poliuretano urea a base de un adipato con hexanodiol y neopentil glicol
30 Ácido adípico:	Ácido 1,6-hexanodioico (Lanxess, DE)
Ácido succínico	Ácido 1,4-butanodioico (procedimiento de producción petroquímica, Aldrich, DE)
Ácido bio-succínico	Ácido 1,4-butanodioico (procedimiento de producción fermentativa, DSM-Roquette, NL-FR)
1,3-Propanodiol	(procedimiento de producción fermentativa, DuPont, USA)
SnCl ₂ x2H ₂ O	Dicloruro de estaño (II) dihidrato (Aldrich, DE)

35 Las propiedades mecánicas de las dispersiones de PU se determinan en películas libres, que se preparan como sigue a continuación:

40 En un dispositivo de dibujo de película que consiste en dos rodillos pulidos cuyo espaciado se puede ajustar de forma exacta, un papel anti adhesivo se coloca en frente del rodillo trasero. Usando un calibrador de espesor, el espaciado entre el papel y el rodillo frontal se ajusta. Ese espaciado corresponde al espesor de la película (húmeda) del revestimiento resultante y se puede ajustar hasta el espesor deseado de cada revestimiento. El revestimiento también es posible de forma consecutiva en una pluralidad de revestimientos.

45 Para aplicar los revestimientos individuales, los productos, después del ajuste de la viscosidad a 4500 mPa·s mediante la adición de polímero acrílico aniónico, se vierten en el hueco entre el papel y el rodillo frontal; el papel anti adhesivo se separa verticalmente hacia abajo, formándose la correspondiente película en el papel. Si se va a aplicar una pluralidad de revestimientos, cada revestimiento individual se seca y el papel se inserta de nuevo.

Los contenidos de sólidos se determinaron de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 3251.

A menos que indique de forma expresa lo contrario, los contenidos de NCO se determinaron volumétricamente de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 11909.

50 Los mecanismos de estas muestras de película se determinan de acuerdo con la norma DIN 53504 después de almacenaje durante 24 horas en condiciones climáticas normales (20 °C y humedad atmosférica de un 65 %). Las propiedades mecánicas de la película se determinan después del secado durante 30 minutos a 150 °C.

La determinación de los ésteres anulares se realizó de acuerdo con la norma VDA 278, determinándose las impurezas depositadas estructuralmente por medio de cromatografía de gas/espectroscopía de masas.

55 La temperatura de transición vítrea se determinó por medio de calorimetría diferencial dinámica (DSC, dispositivo DSC-7, Perkin Elmer) con una tasa de calentamiento de 20 K/min.

Los tamaños medios de partícula se determinaron por medio de espectroscopía de fotocorrelación (Malvern Instruments, tipo: Zetasizer 1000).

Los índices de acidez se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114.

Los índices de hidroxilo se determinaron de acuerdo con la norma DIN ISO 4629.

5 Preparación de los poliéster polioles

Poliol a)

1747 g de 1,6-hexanodiol, 1019 g de NPG, 0,14 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se colocan en un reactor de acero inoxidable de número 5 litros equipado con un agitador y un puente de destilación y se calentó a 100 °C en una corriente de nitrógeno (5-6 litros/hora). De este modo se obtiene un producto fundido agitable, líquido y se homogeneiza a 500 revoluciones por minuto (rpm) por medio de un agitador de ancla. Se añaden 2494 g de ácido succínico a la mezcla resultante. La velocidad de agitación se aumenta a continuación a 150 rpm y se pasa nitrógeno en la mezcla de reacción a un caudal de 10-12 litros/hora. La temperatura de reacción se aumenta a 220 °C de modo que la temperatura medida en el puente de destilación no supera 102 °C. La agitación se realiza a esa temperatura hasta que las muestras retiradas tienen un índice de acidez (medido de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114) < 5 mg de KOH/g de sustancia (aproximadamente 15 horas). Se obtienen 4328 g de un líquido incoloro, transparente que es altamente viscoso a temperatura ambiente y que tiene un índice de OH de 70 mg de KOH/g sustancia y un índice de acidez de 2,6 mg de KOH/g de sustancia.

El poliol es completamente amorfo y tiene una temperatura de transición vítrea a -49,5 °C.

Poliol b)

20 El procedimiento es análogo al procedimiento de preparación del **Poliol a)**, excepto en que

se hacen reaccionar 1305 g de 1,3-propanodiol, 1183 g de NPG, 0,14 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 2894 g de ácido succínico en el transcurso de aproximadamente 30 horas para dar 3897 g de un poliéster diol de color ligeramente amarillento, transparente que es altamente viscoso a temperatura ambiente y que tiene un índice de OH de 75 mg de KOH/g de sustancia y un índice de acidez de 2,8 mg de KOH/g de sustancia.

25 El poliol es completamente amorfo y tiene una temperatura de transición vítrea a -37,0 °C.

Poliol c)

El procedimiento es análogo al procedimiento de preparación del **Poliol a)**, excepto en que, en un reactor de acero de 15 litros, con un flujo de nitrógeno inicialmente 15-16 litros/hora a 100 °C y a continuación de 30-32 litros/hora a 220 °C y con una velocidad de agitación de 50 rpm,

30 se hacen reaccionar 5241 g de 1,6-hexanodiol, 3057 g de NPG, 0,41 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 7482 g de ácido biosuccínico en el transcurso de aproximadamente 13 horas para dar 13,110 g de un poliéster diol incoloro, transparente que es altamente viscoso a temperatura ambiente y tiene un índice de OH de 79 mg de KOH/g de sustancia y un índice de acidez de 2,4 mg de KOH/g de sustancia.

El poliol es completamente amorfo y tiene una temperatura de transición vítrea a -48,4 °C.

35 *Preparación de las dispersiones de PU de acuerdo con la invención:*

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

Se añaden 44,8 g de HDI y 59,2 g de IPDI a 50 °C a 269,4 g del poliéster polioliol b), 13,5 g del agente de hidrofiliación monofuncional, LB25, y 5,8 g de NPG y a continuación se hace reaccionar a 100 °C con el prepolímero hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO-1 = 6,31 %). A continuación se añaden 698 g de acetona a 80 °C, la mezcla se enfría a 40 °C, y el prepolímero se disuelve. Una solución de prolongación de cadena de 35,3 g de IPDA, 12,5 g de AAS y 1,2 g de HyHy en 50 g de agua se añade y la agitación se realiza durante 5 minutos a 40 °C. El producto se dispersa en 594 g de agua, y a continuación la acetona se retira por destilación a 120 mbar y 40 °C. Se obtiene una dispersión acuosa que tiene un contenido de sólidos de un 41,1 % en peso con un valor de pH de 7,1 y un tamaño medio de partícula de 560 nm.

45 **Ejemplo 2** (de acuerdo con la invención)

Se añaden 131,8 g de IPDI a 50 °C a 270,6 g del poliéster polioliol a) y 14,6 g del agente de hidrofiliación monofuncional, LB25, y a continuación se hace reaccionar al 100 °C con el prepolímero hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO-1 = 10,38 %). A continuación se añaden 5,9 g de TMP y 5,9 g de BDO hasta que el prepolímero ha alcanzado el segundo valor de NCO (NCO-2 = 6,09 %). A continuación se añaden 760 g de acetona a 80 °C, la mezcla se enfría a 40 °C, y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución de prolongación de cadena

de 14,9 g de AAS y 12,6 g de EDA en 130 g de agua y la agitación se realiza durante 5 minutos a 40 °C. El producto se dispersa en 530 g de agua, y a continuación la acetona se retira por destilación a 120 mbar y 40 °C. Se obtiene una dispersión acuosa que tiene un contenido de sólidos de un 42,7 % en peso con un valor de pH de 7,0 y un tamaño medio de partícula de 235 nm.

5 **Ejemplo 3** (de acuerdo con la invención)

Se añaden 42,7 g de IPDI y 32,2 g de HDI a 50 °C a 306,6 g del poliéster poliol a) y 9,7 g del agente de hidrofiliación monofuncional, LB25, y a continuación se hace reaccionar a 100 °C con el prepolímero hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO-1 = 4,56 %). A continuación se añaden 695 g de acetona a 80 °C, la mezcla se enfría a 40 °C, y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución de prolongación de cadena de 25,4 g de IPDA, 9,0 g de AAS y 0,9 g de HyHy en 36 g de agua y la agitación se realiza durante 5 minutos a 40 °C. El producto se dispersa en 590 g de agua, y a continuación la acetona se retira por destilación a 120 mbar y 40 °C. Se obtiene una dispersión acuosa que tiene un contenido de sólidos de un 43,4 % en peso con un valor de pH de 7,6 y un tamaño medio de partícula de 220 nm.

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

15 Se añaden 60,1 g de HDI a 50 °C a 362 g del poliéster poliol a) y a continuación se hace reaccionar a 100 °C con el prepolímero hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO-1 = 3,14 %). A continuación se añaden 750 g de acetona a 80 °C, la mezcla se enfría a 40 °C, y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución de prolongación de cadena de 22,6 g de AAS y 3con5 g de EDA en 88 g de agua y la agitación se realiza durante 5 minutos a 40 °C. El producto se dispersa en 550 g de agua, y a continuación la acetona se retira por destilación a 120 mbar y 40 °C. Se obtiene una dispersión acuosa que tiene un contenido de sólidos de un 42,1 % en peso con un valor de pH de 6,8 y un tamaño medio de partícula de 120 nm.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

25 Se añaden 49,8 g de IPDI y 37,6 g de HDI a 50 °C a 284,3 g del poliéster poliol c) y 11,3 g del agente de hidrofiliación monofuncional, LB25, y a continuación se hace reaccionar a 100 °C con el prepolímero hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO-1 = 5,44 %). A continuación se añaden 680 g de acetona a 80 °C, la mezcla se enfría a 40 °C, y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución de prolongación de cadena de 29,6 g de IPDA, 10,5 g de AAS y 1,0 g de HyHy en 42 g de agua y la agitación se realiza durante 5 minutos a 40 °C. El producto se dispersa en 580 g de agua, y a continuación la acetona se retira por destilación a 120 mbar y 40 °C. Se obtiene una dispersión acuosa que tiene un contenido de sólidos de un 41,9 % en peso con un valor de pH de 7,1 y un tamaño medio de partícula de 175 nm.

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

35 Se añaden 53,7 g de HDI y 71,1 g de IPDI a 50 °C a 223,2 g del poliéster poliol a), 16,2 g del agente de hidrofiliación monofuncional, LB25, y 15,8 g de HXDO y a continuación se hace reaccionar a 100 °C con el prepolímero hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO-1 = 7,83 %). A continuación se añaden 675 g de acetona a 80 °C, la mezcla se enfría a 40 °C, y el prepolímero se disuelve. Se añade una solución de prolongación de cadena de 42,3 g de IPDA, 15,0 g de AAS y 1,4 g de HyHy en 60 g de agua y la agitación se realiza durante 5 minutos a 40 °C. El producto se dispersa en 575 g de agua, y a continuación la acetona se retira por destilación a 120 mbar y 40 °C. Se obtiene una dispersión acuosa que tiene un contenido de sólidos de un 41,4 % en peso con un valor de pH de 7,1 y un tamaño medio de partícula de 175 nm.

40 **Ejemplo 7** (de acuerdo con la invención)

Se añaden 115,4 g de IPDI y 9,7 g de HDI a 50 °C a 273,3 g del poliéster poliol a) y 14,1 g de DMPS y a continuación se hace reaccionar a 100 °C con el prepolímero hasta que se alcanza el valor teórico de NCO (NCO-1 = 6,55 %). 730 A continuación se añaden g de acetona a 80 °C, la mezcla se enfría a 40 °C, y el prepolímero se disuelve. A continuación se añaden 10,6 g de TEA para neutralización. Se añade una solución de prolongación de cadena de 37,2 g de IPDA en 272 g de acetona y la agitación se realiza durante 5 minutos, y a continuación se añaden 2,7 g de HyHy en 11,9 g de agua y la agitación se realiza durante un periodo adicional de 5 minutos. El producto se dispersa en 680 g de agua, y a continuación la acetona se retira por destilación a 120 mbar y 40 °C. Se obtiene una dispersión acuosa que tiene un contenido de sólidos de un 40,6 % en peso con un valor de pH de 7,7 y un tamaño medio de partícula de 320 nm.

50 Tabla 1: Determinación del contenido de éster anular en películas libres de ejemplos elegidos; la determinación se realizó de acuerdo con la norma VDA 278

Ejemplo	Elongación máxima / %	Tamaño del éster anular 1 / átomos	Tamaño del éster anular 2 / átomos	Éster anular de VOC 1 / ppm	Éster anular de VOC 2 / ppm
Impranil DLS*	1000	14	11	354	81

(continuación)

Ejemplo	Elongación máxima / %	Tamaño del éster anular 1 / átomos	Tamaño del éster anular 2 / átomos	Éster anular de VOC 1 / ppm	Éster anular de VOC 2 / ppm
Impranil DL 1537*	1200	12	/	95	/
Impranil DL 1554	1000	14	11	76	27
Ejemplo 1	710	12	9	/	/
Ejemplo 2	720	12	9	/	/
Ejemplo 3	1400	12	9	20	5
Ejemplo 4	2700	12	9	/	/
Ejemplo 5	1200	12	9	5	0
Ejemplo 6	770	12	9	/	/
Ejemplo 7	560	12	9	/	/

Es evidente que solamente los ejemplos de acuerdo con la invención tienen un contenido de ésteres anulares significativamente menor con una elongación máxima correspondiente, el tamaño de los ésteres anulares no es importante.

5

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de poliuretano urea que contiene polímeros de poliuretano urea compuestos de
- 5 a) de un 5 a un 40 % en peso de al menos un poliisocianato alifático o aromático que tiene una funcionalidad 2,
 b) de un 40 a un 90 % en peso de al menos un poliéster polioli amorfo que tiene una funcionalidad ≥ 2 y una masa molar M_n de 400 a 8000 g/mol, compuesto de ácido succínico y al menos dos compuestos dihidroxi diferentes cuyo esqueleto de carbono contiene de 2 a 12 átomos de carbono,
 c) de un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un compuesto reactivo con isocianato que tiene una funcionalidad ≥ 2 que contiene grupos potencialmente iónicos,
 10 d) de un 0,1 a un 17 % en peso de al menos una poliamina que tiene una masa molar M_n de 32 a 400 g/mol y una funcionalidad de 1 a 3,
 e) opcionalmente, de un 0 a un 15 % en peso de al menos un agente de hidrofiliación reactivo con isocianato no iónico,
 f) opcionalmente, de un 0 a un 7,0 % en peso de al menos un compuesto polihidroxi que tiene una masa molar $M_n < 400$ g/mol y una funcionalidad de 2 a 4,
 15 g) opcionalmente, de un 0 a un 8,0 % en peso de al menos un agente de neutralización para neutralizar los grupos potencialmente iónicos del componente c),
- en la que la suma de los componentes a) a g) es el 100 % en peso.
2. Dispersión acuosa de poliuretano urea de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** los polímeros de poliuretano urea están compuestos de un 45 a un 85 % en peso de al menos un poliéster polioli que tiene una funcionalidad 2 y una masa molar M_n de 400 a 8000 g/mol, compuestos de ácido succínico y al menos dos compuestos dihidroxi diferentes cuyo esqueleto de carbono contiene de 2 a 12 átomos de carbono.
3. Dispersión acuosa de poliuretano urea de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** los polímeros de poliuretano urea están compuestos de un 0,25 a un 15,0 % en peso de al menos una poliamina que tiene una masa molar M_n de 32 a 400 g/mol y una funcionalidad de 1 a 3.
- 25 4. Dispersión acuosa de poliuretano urea de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el poliéster polioli tiene una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de -80 °C a 0 °C, determinada con medida de DSC de acuerdo con la norma DIN 65467 a una tasa de calentamiento de 20 K/minuto.
5. Dispersión acuosa de poliuretano urea de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** los compuestos dihidroxi se seleccionan entre el grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y oligotetrahidrofuranos que tienen grupos terminales hidroxilo.
- 30 6. Uso de una dispersión acuosa de poliuretano urea de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 5 para revestimiento de un sustrato seleccionado entre el grupo que consiste en textiles, cuero, papel, fibras de vidrio, fibras de plástico y fibras de grafito.
- 35