

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 827**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C08G 71/04 (2006.01)

C14C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2012 PCT/EP2012/002163**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2013 WO13010606**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2012 E 12726354 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2734562**

54 Título: **Método para preparar cadenas laterales que contienen poliureas y poliuretano, y sus dispersiones acuosas**

30 Prioridad:

19.07.2011 DE 102011107873

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

05.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MÜNTER, JÜRGEN

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 621 827 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

Método para preparar cadenas laterales que contienen poliureas y poliuretano, y sus dispersiones acuosas

5 La presente invención se refiere a un método para introducir cadenas laterales en cadenas de poliuretano y poliurea principalmente lineales, a sus dispersiones y al uso de las dispersiones como parte del recubrimiento de un sustrato de superficie flexible.

10 Se conoce desde hace tiempo la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano y poliurea mediante el método del prepolímero-ionómero o el método de la acetona, p. ej., de Prog. Org. Coat. 9 (1981) 281 – 340. En este método se prepara un prepolímero que contiene grupos isocianato como sustancia o en solución y, en su caso, se disuelve en disolventes una vez desarrollada la reacción. A continuación, el prepolímero o la solución de prepolímero se dispersan en agua y se desarrolla una reacción de alargamiento de cadena con poliaminas. La reacción de alargamiento se puede efectuar parcial o totalmente antes de la dispersión. A continuación, en su caso, se destila el disolvente.

15 Además de la estabilización electrostática mediante los grupos carboxilato, las dispersiones acuosas de poliuretano también se preparan mediante grupos que tienen un efecto estabilizador no iónico, hidrófilo o estérico. Por ello, para alcanzar esta estabilización estérica de las dispersiones de poliuretano se necesitan cadenas laterales largas, hidrófilas y que no reaccionen con isocianatos, las cuales se puedan introducir en el polímero de poliuretano como ácido dimetilolpropiónico a través de dos grupos hidroxilo (DE 2551094). Para ello, han resultado ser especialmente adecuados los poliéteres (glicoles de polialquileno) con dos grupos hidroxilo libres adyacentes en el mismo extremo molecular y una cadena lateral larga de polialquileno provista de un extremo alcoxi. (S. Dedrichs, European Coating Journal, página 565, 5, 2002, J. Fock, DE 3049746 A1).

20 No obstante, la preparación de los sistemas de este tipo es muy cara y complicada, y se desarrolla mediante 4 etapas partiendo de alcoholes trifuncionales, como la glicerina o el trimetilopropano. (J. Fock, DE 3049746 A1, EP 0043966)

25 DE10 2006 036 220 describe la preparación de compuestos parecidos mediante una reacción de intercambio de un α -amino- ω -alcoxipolialquilenglicol con dos equivalentes óxidos de alquileno. No obstante, los óxidos de alquileno, particularmente, el óxido de etileno, son difíciles de manipular debido a su alta reactividad y no se pueden procesar en muchas plantas industriales.

30 En Makromolekules 2008, 41, 4622-4630, Fournier y Du Prez describen la forma en la que se pueden introducir en los poliuretanos distintas funcionalidades como cadenas laterales mediante la denominada química "click". En este caso, primero se sintetizan los poliuretanos con funciones acetilénicas y después se generan cadenas laterales añadiendo azidas a los acetilenos. Las azidas son difíciles de preparar y manejar, sobre todo en grandes cantidades.

35 Además, de, p. ej. H. Tomita et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2001 (39), páginas 162 - 168, se conoce que las aminas reaccionan con hidroxiuretanos con carbonatos cíclicos en una reacción de adición en apertura de anillo.

US-5.659.003 divulga, en el Ejemplo 3, la preparación de una dispersión de PU y poliurea acuosa, en donde, en una primera etapa, se prepara un carbamatoglicol a partir de amoniaco y un carbonato de hidroxialquilo cíclico, el cual, en una segunda etapa, se transforma a la composición de poliuretano en una reacción de intercambio con IDPI, un poliesterpoliol, NPG, DMPS y se dispersa en agua en una última etapa.

40 US-2004/254292 divulga la preparación de una dispersión de PUR y poliurea acuosa, en donde, en una primera etapa, se prepara un diol uretano a partir de etilenodiamina y un propilenocarbonato, el cual, en una segunda etapa, se transforma a la composición de poliuretano en una reacción de sustitución con IDPI, un poliesterpoliol, NPG, DMPS y etilenodiamina, la cual se dispersa en agua en una última etapa.

45 Los ejemplos señalados de cadenas laterales en poliuretanos muestran lo importante que es poder introducir de forma específica cadenas laterales en la preparación de dispersiones de poliuretano y poliurea.

Por ello, partiendo del estado de la técnica, existe la tarea de proporcionar un método sencillo, de amplia aplicabilidad, fácil manejo y económico que permita introducir cadenas laterales en las cadenas de poliuretano y poliurea esencialmente lineales.

Sorprendentemente, se ha demostrado que transformar mediante reacciones de intercambio las diaminas o monoaminas primarias y/o secundarias con carbonatos cíclicos que contienen exactamente un grupo hidroxilo y, en su caso, transformar mediante reacciones de intercambio la segunda función amínica de las diaminas con compuestos que contienen exactamente un grupo funcional que reacciona en una reacción de adición con aminas primarias o secundarias da lugar, de forma muy favorable, a productos intermedios cuya transformación mediante reacciones de intercambio con poliisocianatos y otros compuestos reactivos con isocianatos permite preparar prepolímeros de poliuretano y poliurea que, mediante dispersión en agua y alargamiento con poliaminas reactivas con isocianato, dan lugar a polímeros de poliuretano y poliurea dispersos que contienen cadenas laterales y, con ello, resuelven esta tarea.

Así pues, el objeto de la invención es un método para preparar dispersiones de poliuretano y poliurea acuosas en las que

A) primero

A1) se transforman en una reacción de intercambio diaminas o monoaminas primarias y/o secundarias

A2) que contienen exactamente un grupo hidroxilo, en donde la relación molar de A1) y A2) se mide de manera que, en el caso de las monoaminas, A1) se obtiene una relación aritmética de la suma de los grupos amina primarios y secundarios y los grupos carbonato cíclicos de 0,8 a 1,2 y, en el caso de las diaminas A1) se obtiene una relación aritmética de la suma de los grupos amina primarios y secundarios y los grupos carbonato cíclicos de 1,8 a 2,2 y,

A3) en el caso de las diaminas A1), se transforma mediante reacción de intercambio el resto de los grupos amina primarios o secundarios con compuestos que contienen exactamente un grupo funcional que reacciona con aminas primarias o secundarias en una reacción de adición de manera que no se genera ningún grupo reactivo con isocianato, en donde la cantidad de sustancia de A3) se mide de forma que se obtiene una relación aritmética de la suma del resto calculado de grupos amina primarios y secundarios después de la transformación por reacción de intercambio de A1) y A2) y los grupos reactivos con amina de A3) de 0,8 a 1,2,

en donde la transformación por reacción de intercambio con A3) puede efectuarse antes, al mismo tiempo o después de la transformación por reacción de intercambio con A2) y en donde la transformación por reacción de intercambio de A1) con A2) se desarrolla como sustancia sin disolventes,

B) después, se genera un prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO transformando por reacción de intercambio de

B1) poliisocianatos con

B2) polioles poliméricos y/o poliaminas con pesos moleculares medios de más de 400 a 8000 g/mol,

B3) en su caso, compuestos de bajo peso molecular con pesos moleculares medios de 17 a 400 g/mol, seleccionados del grupo formado por mono- y polialcoholes, mono- y poliaminas, y aminoalcoholes,

B4) en su caso, compuestos reactivos con isocianato, iónicos o potencialmente hidrofílicos iónicamente y/o compuestos reactivos con isocianato hidrofílicos no iónicamente, y

B5) los productos de reacción de A),

C) se dispersa el prepolímero de B) en agua y,

D) en su caso, los grupos NCO del prepolímero todavía libres se transforman por una reacción de intercambio con monoaminas, poliaminas, hidracina y/o hidracidas reactivas con isocianato, en donde su cantidad de sustancia se mide de forma que se obtiene una relación aritmética de los grupos NH reactivos con isocianato y los grupos NCO de 0 a 1,2, en donde la transformación por reacción de intercambio D) puede efectuarse parcial o completamente antes de o durante el paso de dispersión C).

Para la invención resultan esenciales las transformaciones por reacción de intercambio del paso A), mediante las cuales se preparan dos funciones alcohólicas reactivas con isocianato a partir de una función amínica reactiva con isocianato y, en su caso, se vuelve no reactiva con isocianato otra función amínica reactiva con isocianato, de forma que los grupos en la función amínica de A1) se introducen en el polímero de poliuretano y poliurea como cadena lateral y no como parte de la cadena principal del polímero.

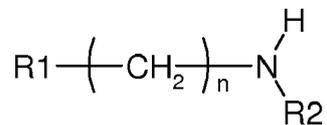
Otro objeto de la invención son las dispersiones de poliuretano y poliurea acuosas que se pueden preparar u obtener según el método anterior.

Otro objeto de la invención es el uso de las dispersiones de poliuretano y poliurea preparadas según la invención para preparar recubrimientos, p. ej. para recubrir sustratos de superficies flexibles, particularmente, de piel.

Otro objeto de la invención es un método para recubrir sustratos de superficies flexibles, particularmente, de piel, aplicando la dispersión de poliuretano y poliurea sobre el sustrato de superficie flexible, particularmente, la piel.

Otros objetos de la invención son recubrimientos que se pueden obtener de dispersiones de poliuretano y poliurea acuosas según la invención y sustratos, particularmente, sustratos de superficie flexibles, recubiertos con estos.

- 5 Preferiblemente, las monoaminas primarias y secundarias según A1) adecuadas son compuestos de la fórmula estructural (1),



(1)

en donde

- 10 R1 se selecciona del grupo de los glicoles de polialquileno con pesos moleculares de hasta 6000 g/mol, de los hidrocarburos con 1 a 26 átomos de carbono, de los compuestos formados por 1 a 20 átomos de carbono, 0 a 41 átomos de hidrógeno y 1 a 15 de los heteroátomos boro, silicio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, cloro, bromo y/o yodo, de los hidrocarburos parcial y/o completamente fluorados con 1 a 26 átomos de carbono o de los polisiloxanos con pesos moleculares de hasta 5000 g/mol,
- 15 R2 es hidrógeno o un hidrocarburo con uno a 18 átomos de carbono y n es 0 a 12.

En una forma de realización de la invención especialmente preferida, R1 se selecciona del grupo de los glicoles de polialquileno con pesos moleculares de 400 a 3000 g/mol.

En otra forma de realización de la invención especialmente preferida, R1 se selecciona del grupo de los hidrocarburos con 4 a 18 átomos de carbono. Además, se prefiere que R1 sea un hidrocarburo alifático.

- 20 En otra forma de realización de la invención especialmente preferida, R1 se selecciona del grupo de los compuestos formados por 4 a 18 átomos de carbono, 4 a 37 átomos de hidrógeno y 1 a 15 de los heteroátomos boro, silicio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, cloro, bromo y/o yodo.

En otra forma de realización de la invención especialmente preferida, R1 se selecciona del grupo de los hidrocarburos parcial y/o totalmente fluorados con 4 a 18 átomos de carbono.

- 25 En otra forma de realización de la invención especialmente preferida, R1 se selecciona del grupo de los polisiloxanos con pesos moleculares de 400 a 3000 g/mol.

En otra forma de realización de la invención especialmente preferida, R2 es hidrógeno.

En otra forma de realización de la invención especialmente preferida, n es un número del 1 al 6.

Resultan especialmente preferibles las monoaminas primarias según A1), en donde

- 30 R1 se selecciona del grupo de los glicoles de polialquileno con pesos moleculares de hasta 6000 g/mol, de los hidrocarburos con 1 a 26 átomos de carbono, de los compuestos formados por 1 a 20 átomos de carbono, 0 a 41 átomos de hidrógeno y 1 a 15 de los heteroátomos boro, silicio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, cloro, bromo y/o yodo, de los hidrocarburos parcial y/o completamente fluorados con 1 a 26 átomos de carbono o de los polisiloxanos con pesos moleculares de hasta 5000 g/mol,

- 35 Resultan especialmente preferibles las monoaminas primarias según A1), en donde

R2 es hidrógeno y
n es 0 a 6.

Preferiblemente, las diaminas primarias y secundarias según A1) adecuadas son compuestos de la fórmula estructural (2),

en donde

R6 es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 18 átomos de carbono,
 R7 no se encuentra o es un radical hidrocarburo con 1 a 18 átomos de carbono y
 r es 0 a 3.

5 Resultan especialmente preferidos los compuestos en los que

R6 es hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 12 átomos de carbono,
 R7 no se encuentra o es un radical alcanodiilo con 1 a 12 átomos de carbono y
 r es 0 a 1.

De forma especialmente preferible, la fórmula (5) es 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-on.

10 Las definiciones de los radicales R1 y R3 indicadas anteriormente se deben entender de forma que R1 y R3 se obtengan de los compuestos del tipo indicado mediante la sustracción formal de un átomo de hidrógeno en el caso de R1 y de dos átomos de hidrógeno en el caso de R3. En este sentido, si R1 y R3 son compuestos formados por 1 a 20 átomos de carbono, 0 a 41 átomos de hidrógeno y 1 a 15 de los heteroátomos boro, silicio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, cloro, bromo y/o yodo, en general, se trata de hidrocarburos que contienen grupos
 15 funcionales con heteroátomos. Los tipos de compuestos preferidos a los que pertenecen estos hidrocarburos que contienen grupos funcionales con heteroátomos son hidrocarburos halogenados, compuestos heterocíclicos con N, O, S como heteroátomos, uretanos, tiouretanos, ureas, tioureas, ésteres y amidas de ácido carboxílico, ésteres de ácido carbónico, lactonas, lactamas, anhídridos de ácido carboxílico, imidas de ácido carboxílico, carbodiimidas, cetonas, tiocetonas, éteres, tioéteres, acetales, cetales, nitrilos, amidinas, azidas, grupos nitro, aminas terciarias,
 20 grupos amonio cuaternarios, mono-, di- o trialcoxilanos, ésteres de ácido sulfúrico y sus sales, ésteres de ácido sulfónico y sus sales, sulfonas, amidas de ácido sulfónico, ésteres de ácido fosfórico y sus sales, ésteres de ácido fosfórico y sus sales, fosfinas y óxidos de fosfina.

Entre los anteriores se prefieren, especialmente, los compuestos heterocíclicos con N, O, S como heteroátomos, uretanos, ureas, ésteres y amidas de ácido carboxílico, los ésteres de ácido carbónico, las lactonas, lactamas,
 25 cetonas, los éteres, acetales, cetales, las aminas terciarias y los grupos amonio cuaternarios, los mono-, di- y trialcoxilanos, los ésteres de ácido sulfúrico y sus sales, y los ésteres de ácido sulfónico y sus sales.

Los compuestos según A3) adecuados contienen exactamente un grupo funcional que reacciona con aminas primarias o secundarias en una reacción de adición, de forma que no se genera ningún grupo reactivo con isocianato. Además, los compuestos según A3) no contienen ningún otro grupo que sea reactivo con isocianato.
 30 Los grupos funcionales que reaccionan con aminas primarias o secundarias en una reacción de adición de forma que no surge ningún grupo reactivo con isocianato pueden ser, por ejemplo: isocianatos, isotiocianatos, carbodiimidas, cetenas, nitrilos, isonitrilos, anhídridos cíclicos de ácidos dicarboxílicos u olefinas. Los compuestos según A3) preferidos son los monoisocianatos. Los compuestos según A3) especialmente preferidos son los monoisocianatos cuyos grupos isocianatos no están ligados directamente con un grupo aromático. Por ejemplo,
 35 estos pueden ser monoisocianatos de alquilo, monoisocianatos de cicloalquilo o monoisocianatos de arilalquilo.

En el método según la invención, en el paso A) de la reacción, el procedimiento es distinto dependiendo de si se utilizan monoaminas o diaminas como componentes A1). Si se utilizan monoaminas A1) solo es necesaria la reacción de intercambio con componentes A2), con lo que se omite una reacción de intercambio con componentes A3). Si se utilizan las diaminas A1), es necesaria una transformación por reacción de intercambio con componentes
 40 A2) y componentes A3). La transformación por reacción de intercambio de las diaminas A1) con componentes A2) y A3) puede efectuarse al mismo tiempo o una detrás de la otra, en donde la secuencia es arbitraria. Tanto en el caso de las monoaminas como de las diaminas A1), las reacciones de intercambio con los componentes A2) y, en su caso, A3) pueden efectuarse en uno o varios pasos. Preferiblemente, la reacción de intercambio de A1) con A2) tiene lugar en un paso.

45 La reacción de los componentes A1) y de los componentes A2) y, en su caso, A3) puede efectuarse parcial o completamente en presencia de un disolvente o como sustancia sin disolventes. En una forma de realización preferida de la invención, la reacción de intercambio de los componentes A1) con los componentes A2) se desarrolla como sustancia sin disolventes. En el caso de que se utilice un disolvente, este se puede retirar antes del paso B) o se puede mantener en la mezcla. Si se tiene que mantener el disolvente en la mezcla, se prefieren
 50 como disolventes las cetonas y los ésteres y, muy especialmente, la metiletiletona, la acetona y el acetato de metilo.

Preferiblemente, la reacción de intercambio de los componentes A1) y de los componentes A2) y, en su caso, A3) se efectúa a temperaturas de entre - 10 °C y + 100 °C. En una forma de realización de la invención especialmente preferida, la reacción de intercambio de los componentes A1) con los componentes A2) se desarrolla a temperaturas de 15 a 90 °C y, en su caso, la reacción de intercambio con los componentes A3) se desarrolla a temperaturas de 10 a 50 °C.

5

Preferiblemente, la reacción de intercambio de los componentes A1) y de los componentes A2) y, en su caso, de los componentes A3) se efectúa a presiones de 0,8 a 5 bar.

Los productos de la reacción de intercambio de las diaminas A1) con A2) o de las diaminas A1) con A3) se pueden utilizar de forma inmediata para la reacción de intercambio con A3) o A2), o almacenar provisionalmente. Igualmente, los productos o sus soluciones del paso A) se pueden utilizar de forma inmediata para la reacción de intercambio B), o almacenar de forma provisional.

10

En una forma de realización preferida de la invención, la reacción de intercambio A) se desarrolla sin utilizar catalizadores.

Las reacciones de intercambio en el paso A) se pueden observar en la mezcla de la reacción. Para ello, se pueden llevar a cabo tanto mediciones espectroscópicas, p. ej. espectros de infrarrojo o espectros de infrarrojo cercano, determinaciones del índice de refracción, como análisis químicos, como valoraciones, a partir de una toma de muestras. Estos métodos de determinación son conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, se puede determinar el contenido restante de grupos amina mediante una valoración. Por ejemplo, también se puede observar mediante espectroscopia IR la manera en la que desaparece la banda de vibración de la valencia del enlace doble C=O del carbonato A2) y aumenta la banda de vibración de la valencia del enlace doble C=O del uretano del producto de la reacción. En el caso de la reacción de intercambio con A3) se puede observar, por ejemplo, la manera en la que desaparece la banda de enlace múltiple del componente A3), lo que funciona especialmente bien en el caso de los isocianatos A3).

15

20

Los poliisocianatos según B1) adecuados tienen la fórmula $X(NCO)_p$, en donde p es un número de más de 1 a 4, preferiblemente, de 2 a 3, muy preferiblemente, de 2, y X es un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, aromático o aralifático. Preferentemente, X es un radical hidrocarburo alifático con 3 a 20 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático con 5 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Resultan especialmente preferidos los diisocianatos cuyos grupos isocianato no están ligados directamente a un grupo aromático. Si se utilizan poliisocianatos de la fórmula $X(NCO)_p$ que son mezclas de compuestos con distintas cantidades de grupos isocianato, p es el número de media de los grupos isocianato existentes.

25

30

Ejemplos de los diisocianatos de este tipo son el diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2-2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, diisocianato de trimetilhexano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros del 4,4'-diisocianatodiecilohexilmetano, como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans, y las mezclas formadas por estos compuestos.

35

Los polioles poliméricos o las poliaminas según B2) provienen de forma típica del grupo de los policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, poliolefinas y polisiloxanos que contienen grupos hidroxilo o amino, como se conocen, p. ej. de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2005, DOI: 10.1002/14356007.a21_665.pub2 "Polyurethane", capítulo 3, W. Friederichs.

40

Los policarbonatopolioles adecuados son aquellos que se pueden obtener, p. ej., transformando por reacción de intercambio el fosgeno con un exceso de polialcoholes. Como alcoholes de dos grupos se pueden considerar, p. ej., el 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-propanodiol, bis(hidroximetil)-ciclohexanos, como 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropano-1,3-diol, metilpentanodiol, además del dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles.

45

Se prefieren los alcoholes de la fórmula general $HO-(CH_2)_x-OH$, en donde x es un número del 1 al 20, preferiblemente, un número del 2 al 20. Preferentemente, x es un número par. Ejemplos de ello son el etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. También se prefieren el neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y los metilpentanodiol. También se pueden utilizar en proporción alcoholes con más

50

grupos, como, p. ej. glicerina, trimetilpropano, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, pentaeritrol, quinita, manita y sorbita.

Además, también se pueden considerar poliesterpolioles que se obtienen mediante la reacción de intercambio de alcoholes de varios grupos con ácidos policarboxílicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también se pueden utilizar los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores o de sus mezclas para preparar los poliesterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y, en su caso, ser sustituidos por, p. ej., átomos de halógenos y/o insaturados. Como ejemplos de ello se pueden nombrar: el ácido suberínico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido 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 y ácidos grasos dímeros. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y\text{-COOH}$, en donde y es un número del 1 al 20, preferiblemente, un número par del 2 al 20, p. ej., ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico y ácido dodecanodicarboxílico. Se pueden considerar como alcoholes de varios grupos, preferiblemente, dioles, los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales de los policarbonatopolioles.

También son adecuados los poliesterdioles con base de lactona, que son homo- o copolímeros de lactonas, preferiblemente, de productos de adición de lactonas con grupos hidroxilo terminales en una molécula iniciadora polifuncional adecuada. Preferiblemente, se pueden considerar como lactonas aquellas derivadas de los compuestos de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z\text{-COOH}$, en donde z es un número del 1 al 20 y un átomo H de una unidad de metileno también se puede sustituir por un radical alquilo C_1 a C_4 . Ejemplos de ello son la ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- ϵ -caprolactona, y sus mezclas. Los componentes iniciadores adecuados son, p. ej., los alcoholes de varios grupos de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes estructurales de los policarbonatopolioles. Se prefieren especialmente los polímeros correspondientes de la ϵ -caprolactona. También se pueden utilizar como iniciadores los poliesterdioles o polieterdioles inferiores para preparar los polímeros de lactona.

En lugar de los polímeros de lactona, también se pueden utilizar los correspondientes policondensados, equivalentes químicamente de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Además, se pueden considerar como polioles los polieterdioles. Estos se pueden obtener, particularmente, por polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno, epiclorhidrina o derivados parcialmente fluorados o perfluorados de estos compuestos con ellos mismos, p. ej., en presencia de BF_3 o por adición de estos compuestos, en su caso, en mezcla o sucesivamente, a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos, como alcoholes o aminas, p. ej., agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 1,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina.

También son adecuadas las polihidroxiolfinas, preferiblemente, aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, p. ej., α - ω -dihidroxipolibutadieno, α - ω -dihidroxipolimetacriléster o α - ω -dihidroxipoliacriléster como monómeros. Estos compuestos se conocen, por ejemplo, de EP 0 622 378 A1. Otros polioles adecuados son los poliacetales, polisiloxanos y las resinas alquídicas.

Los compuestos de bajo peso molecular según B3) adecuados son los alcoholes de varios grupos de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes estructurales de los policarbonatopolioles, preferiblemente, los dioles y los trioles.

Además, también se pueden considerar los monoalcoholes, preferiblemente, los alcoholes primarios o secundarios, como, p. ej., el 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.

También son adecuadas las aminas o aminoalcoholes que se obtienen, por ejemplo, intercambiando los grupos alcohol de los alcoholes mencionados en los dos últimos párrafos por grupos amina o grupos monoalquilamina.

Como compuestos hidrofílicos de forma iónica o potencialmente iónica según B4) se entienden todos los compuestos que tienen al menos un grupo reactivo con isocianato, preferiblemente, un grupo hidroxilo o amino, y al menos una funcionalidad iónica o potencialmente iónica. Ejemplos de grupos iónicos y potencialmente iónicos son -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 adecuados son conocidos por el experto en la materia y se mencionan o explican, por ejemplo en DE 10 2004 002 526 A1 en el párrafo [0032].

Como compuestos hidrofílicos reactivos con isocianato no iónicos según B4) se entienden los éteres de polioxialquileno que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Los compuestos hidrofílicos no iónicos adecuados son conocidos por el experto en la materia y mencionan o explican en DE 10 2004 002 526 A1 en los párrafos [0035] a [0039], o en DE 10 2006 036220 A1.

- 5 Si estos compuestos según B5) contienen grupos hidrofílicos iónicos, potencialmente iónicos o no iónicos como se describen en B4), los compuestos según B5) pueden sustituir a los compuestos según B4) y asumir su efecto hidrofílico para la dispersabilidad del prepolímero.

Para dispersar el prepolímero también se pueden utilizar emulsionantes y tensioactivos que no se intercalan químicamente en el prepolímero. No obstante, este procedimiento no es preferible.

- 10 En el método según la invención se hacen reaccionar, preferentemente, de 10 a 45 % en peso del componente B1), de 30 a 80 % en peso del componente B2), de 0 a 10 % en peso, particularmente, de 0,1 a 9 % en peso del componente B3), de 0 a 20 % en peso, particularmente, de 0,1 a 19 % en peso del componente B4) y de 0,1 a 40 % en peso del componente B5) para preparar el prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO, en donde la suma de todos los componentes da como resultado un total de un 100 % en peso.

- 15 En general, el método según la invención comprende un paso en el que el componente B1) se mezcla con los componentes B2) a B5) y, en su caso, con un disolvente por debajo de la temperatura de reacción. La secuencia de la adición del componente B1), de los componentes B2) a B5) y, en su caso, del disolvente es arbitraria. Preferentemente, la reacción del componente B1) y de los componentes B2) a B5) se introduce por el aumento de temperatura. Se prefieren como disolventes las cetonas o los ésteres, especialmente, se prefiere la acetona o el acetato de metilo. Preferiblemente, la reacción se desarrolla a temperaturas en el intervalo de 50 a 120 °C.

- 25 La reacción del componente B1) y de los componentes B2) a B5) se puede efectuar en presencia de un disolvente o como sustancia. En una forma de realización de la invención preferida, se prepara un prepolímero que contiene grupos isocianato a partir del componente B1) con los componentes B2) a B5) como sustancia o en solución y, en su caso, se disuelve en disolventes una vez desarrollada la reacción. Después, el prepolímero o la solución de prepolímero se dispersan en agua. En este caso, preferiblemente, el prepolímero o la solución de prepolímero se puede introducir en agua cargada o el agua se puede introducir en la solución de prepolímero cargada y desarrollar una reacción de alargamiento de cadena según el paso B) con poliaminas. La reacción de alargamiento se puede efectuar parcial o totalmente antes de la dispersión. A continuación, en su caso, se destila el disolvente.

- 30 El método según la invención para preparar las dispersiones de PUR acuosas se puede desarrollar en una o varias etapas en fase homogénea o, en el caso de una reacción de intercambio de varias etapas, parcialmente en fase dispersa. Después llevar a cabo completa o parcialmente una poliadición a partir de B1) a B5), se efectúa un paso de dispersión, emulsión o disolución. A continuación, se efectúa, en su caso, otra poliadición o modificación en fase dispersa.

- 35 En el método según la invención, se pueden cargar de forma conjunta los catalizadores conocidos para acelerar la reacción de adición de isocianato, como, p. ej., la trietilamina, el 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, óxido de dibutilestaño, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño, bis-(2-etilhexanoato) de estaño u otros compuestos organometálicos, o dosificarlos después.

A continuación, se dosifican los componentes de B1) a B5) que, en su caso, todavía no se han añadido.

- 40 En la preparación del prepolímero de poliuretano en el paso B), la relación de la cantidad de sustancia molar de la cantidad total de grupos isocianato de B1) y la cantidad total de grupos reactivos con isocianato B2) a B5) es de 1,0 a 3,5 y, preferiblemente, de 1,2 a 2,7.

- 45 La reacción de intercambio de los componentes B1) a B5) al prepolímero se efectúa de forma parcial o completa, pero preferiblemente de forma completa. El grado de transformación por reacción de intercambio se suele supervisar observando el contenido de NCO de la mezcla de reacción. Para ello, se pueden llevar a cabo tanto mediciones espectroscópicas, p. ej. espectros de infrarrojo o espectros de infrarrojo cercano, determinaciones del índice de refracción, como análisis químicos, como valoraciones, a partir de una toma de muestras. Estos métodos de determinación del contenido de NCO son conocidos por el experto en la materia. De esta forma, se obtienen prepolímeros de poliuretano, que contienen grupos isocianato libres, como sustancia o en solución.

- 50 Después de o durante la preparación de los prepolímeros de poliuretano a partir de B1) a B5), se efectúa, en el caso de que no hubiera tenido lugar ya en las moléculas de partida, la formación parcial o total de sales de los grupos que tienen un efecto dispersante aniónico y/o catiónico. Para ello, en el caso de los grupos aniónicos, se

emplean bases como el amoniaco, el carbonato o hidrogenocarbonato de amonio, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, diisopropiletilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, hidróxido de potasio o carbonato de sodio, preferiblemente, trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropiletilamina. La cantidad de sustancia molar de las bases se sitúa entre un 50 y un 150 %, y, preferiblemente, entre un 85 y un 120 % de la cantidad de sustancia de los grupos aniónicos. En el caso de los grupos catiónicos, se emplean el éster dimetilico del ácido sulfúrico, ácido succínico o ácido fórmico. Si solo se utilizan compuestos B4) hidrofiliados no iónicos con grupos éter, se prescinde del paso de neutralización. La neutralización también se puede efectuar al mismo tiempo que la dispersión haciendo que el agua de la dispersión ya contenga el agente de neutralización.

En el siguiente paso, los compuestos de D) se transforman en una reacción de intercambio con los grupos isocianato todavía presentes. Este alargamiento/esta terminación de cadena se puede desarrollar, bien en disolvente antes de la dispersión, durante la dispersión, o bien preferiblemente en agua después de la dispersión.

Para transformar por reacción de intercambio los grupos NCO todavía libres en el paso D) se pueden usar aminoalcoholes, mono-, di- o poliaminas e hidracina o hidracidas. Pueden ser compuestos monofuncionales para la reacción de alargamiento los aminoalcoholes y las monoaminas, como se mencionan en B3), preferiblemente, los aminoalcoholes o las monoaminas de cadena larga, como p. ej., etanolamina, dietanolamina, 1-hexilamina, 1-octilamina, 1-decilamina, 1-dodecilamina, 1-tetradecilamina, 1-hexadecilamina, 1-octadecilamina, 1-eicosilamina. Se pueden utilizar como compuestos bi- o polifuncionales, p. ej., etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isofofonadiamina, una mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metil-pentametildiamina, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 4,4'-diaminociclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetiletanolamina, aminopropiletanolamina, (2-aminoetil)-2-aminoetilsulfonato de sodio, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y 1,4-xililendiamina y 4,4'-diaminodiclohexilmetano, dimetiletildiamina, hidracina, dihidracida de ácido adípico o dihidracida de ácido oxálico.

Para la transformación por reacción de intercambio de los grupos NCO todavía libres en el paso D) también puede servir el agua, que transforma, liberando dióxido de carbono, los grupos isocianato no transformados en aminas que pueden reaccionar con otros grupos isocianato en un alargamiento de la cadena.

Preferiblemente, el grado de alargamiento de la cadena, es decir, la relación equivalente de los grupos NH reactivos recién añadidos de los compuestos empleados para el alargamiento de la cadena en D) y los grupos NCO libres del prepolímero se sitúa entre 0 y 1,2, y muy preferiblemente, entre 0,7 y 1,2.

En el método según la invención, los compuestos D) se pueden emplear individualmente o en mezclas, en su caso, diluidos con agua y/o un disolvente, en donde, en principio, cualquier secuencia de adición es posible.

Preferiblemente, la preparación de las dispersiones de poliuretano y poliurea se efectúa, o bien aplicando el prepolímero sin disolvente o disuelto, o el polímero de poliuretano con cadena alargada, en su caso, a un cizallamiento elevado, como p. ej., agitación elevada, en el agua de dispersión, o bien, por el contrario, agitando el agua de dispersión hasta formar el prepolímero o el polímero o sus soluciones.

Las dispersiones obtenidas de esta forma tienen un contenido de sólidos del 10 al 70 % en peso, preferiblemente, del 15 al 65 % en peso, y, muy preferiblemente, del 20 al 60 % en peso.

Según el grado de neutralización y el contenido de grupos iónicos, la dispersión se puede ajustar para que tenga partículas muy finas, de forma que prácticamente tenga la apariencia de una solución, aunque también son posibles ajustes con partículas muy gruesas, que también son lo suficientemente estables.

Preferiblemente, los componentes B2) a B4) y D) se seleccionan de forma que la suma de las cantidades de sustancia molares esté formada en más de un 70 % por compuestos que tengan dos grupos reactivos con isocianato y en más de un 95 % por compuestos que tengan uno o dos grupos reactivos con isocianato, en donde los grupos de ácido carboxílico se consideran no reactivos con isocianato.

Otro objeto de la invención son mezclas de las dispersiones de poliuretano y poliurea según la invención con otros ligantes acuosos y reticulantes que se emplean para preparar agentes de recubrimiento. En este caso, también se pueden utilizar los productos auxiliares y aditivos conocidos de la industria del barniz, como p. ej., espesantes, materiales de relleno, pigmentos, ceras, agentes modificadores del tacto, colorantes, disolventes, agentes igualadores auxiliares y reticulantes. Los productos auxiliares y aditivos preferidos son nanopartículas, polímeros parcialmente fluorados o perfluorados y siliconas. Particularmente, los productos auxiliares y aditivos preferidos son

ES 2 621 827 T3

los descritos en las siguientes publicaciones: DE 4328917, DE 10 2004 040 266, DE19649953, WO-2005/078182, US-6171515, US-4599438, US-5385999 y DE 4240274.

5 Otro objeto de la invención son recubrimientos hechos con las dispersiones de poliuretano y poliurea según la invención y/o las mezclas mencionadas arriba sobre cualquier tipo de sustrato, como p. ej., metal, madera, vidrio, fibra de vidrio, fibra de carbono, piedra, minerales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles de diversos tipos, materiales tejidos y no tejidos, piel, piel dividida, piel sintética, papel, fibras duras, paja y betún, que se pueden proveer antes del recubrimiento, en su caso, con las imprimaciones convencionales o, después del recubrimiento, en su caso, con otros recubrimientos.

10 Se prefieren como sustratos la piel y la piel sintética. Se prefieren muy especialmente como sustratos la piel flor y esmerilada, así como la piel dividida.

EJEMPLOS

Las mediciones por ATR-FTIR se efectuaron con un Perkin Elmer Paragon 1000 con accesorio ATR de diamante. Se determinaron los valores de NCO por reacción de intercambio de una prueba extraída con un exceso de dibutilamina y retrovaloración con ácido clorhídrico y se indican en % en peso.

15 Ejemplo 1:

Se cargan 10 g (77,4 mmol) de 1-octilamina a 25 °C y se les añaden 9 g (76,2 mmol/98,4 %) de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-on en agitación. La mezcla se calienta a 73 °C. Se agita durante dos horas más a 75 °C. Un espectro IR muestra una conversión completa (ningún pico a 1792 cm⁻¹, nuevos picos a 1691 cm⁻¹ y 1540 cm⁻¹).

20 Se cargan y se mezclan bien 10 g del producto preparado de esta forma junto con 147,2 g (72,8 mmol) de un polipropilenglicol con una masa molar media de 2022 g/mol, 41 g (40,2 mmol) de un polipropilenglicol con una masa molar media de 1020 g/mol y 12,1 g (90 mmol) de ácido dimetilolpropiónico. Se añaden 104,3 g (470 mmol) de isoforonadiisocianato y 7,1 g (27 mmol) de bis(4-isocianatociclohexil)metano, y se calienta la mezcla durante dos horas a 90 °C. El valor de NCO restante es de 6,34 %. La mezcla se enfría a 60 °C, se introducen en agitación 9,1 g de trietilamina y se transfiere todo el conjunto con una agitación fuerte a 835 g de agua (5 °C). Se añade lentamente en gotas a la dispersión una solución fría a 10 °C de 11,3 g (226 mmol) de monohidrato de hidracina en 75 g de agua. Se obtiene una dispersión de poliuretano estable para ser almacenada con un contenido de materia seca del 25 %.

Ejemplo 2:

30 Se cargan 10 g (76,8 mmol) de N-(2-aminoetil)morfolina a 25 °C y se añaden en agitación 8,84 g (74,9 mmol/97,5 %) de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-on. La mezcla se calienta a 68 °C. Se agita durante dos horas más a 70 °C. Un espectro IR muestra una conversión completa (ningún pico a 1793 cm⁻¹, nuevos picos a 1693 cm⁻¹ y 1534 cm⁻¹). Se cargan y se mezclan bien 18,84 g del producto preparado de esta forma junto con 402,2 g (200 mmol) de un politetrametilenglicol con una masa molar media de 2011 g/mol y 26,8 g (200 mmol) de ácido dimetilolpropiónico. Se añaden 124,3 g (560 mmol) de isoforonadiisocianato y 42 g (200 mmol) de una mezcla isomérica formada por 2,2,4 y 2,4,4-trimetilhexametilen-1,6-diisocianato (40:60), y se calienta la mezcla durante tres horas a 85 °C. El valor de NCO restante es de 3,62 %. La mezcla se enfría a 60 °C, se introducen en agitación 21,2 g de trietilamina y se transfiere todo el conjunto con agitación fuerte a 975 g de agua (5 °C). Se añade lentamente en gotas a la dispersión una solución fría a 10 °C de 41,8 g (246 mmol) de isoforonadiamina en 150 g de agua. Se obtiene una dispersión de poliuretano estable para ser almacenada con un contenido de materia seca del 35 %.

40 Ejemplo 3:

Se cargan 10 g (70,3 mmol) de N-(3-aminopropil)-2-pirrolidinona a 25 °C y se añaden en agitación 8 g (67,7 mmol/96,3 %) de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-on. La mezcla se calienta a 75 °C. Se agita durante cinco horas más a 75 °C. Un espectro IR muestra una conversión completa (ningún pico a 1793 cm⁻¹, nuevo pico a 1534 cm⁻¹ y nuevo hombro en el pico a 1654 cm⁻¹).

45 Se cargan y se mezclan bien 18 g del producto preparado de esta forma junto con 194,3 g (200 mmol) de un policarbonatodiol (en base de 1,6-hexanodiol) con una masa molar media de 971,4 g/mol, 1,8 g (20 mmol) de 1,4-butanodiol y 26,8 g (200 mmol) de ácido dimetilolpropiónico. Se añaden 142,8 g (850 mmol) de hexametildiisocianato, y se calienta la mezcla durante 2,5 horas a 85 °C. El valor de NCO restante es de 7,69 %. La mezcla se disuelve en 200 g de metilacetato y se enfría a 35 °C. Se introducen en agitación 20,2 g de trietilamina y, después, se añaden con una agitación fuerte 795 g de agua (10 °C). Se añade lentamente en gotas a la dispersión una solución fría a 10 °C de 16,7 g (334 mmol) de monohidrato de hidracina en 75 g de agua. Se

ES 2 621 827 T3

retira el metilacetato en una destilación a vacío a aproximadamente 200 mbar. Se obtiene una dispersión de poliuretano estable para ser almacenada que se ajusta con agua a un contenido de materia seca de un 30 %.

Ejemplo 4:

5 Se cargan 25 g (38,2 mmol) de metilpolialquilenglicolamina (relación de alquileo: etileno y propileno 3:1, masa molar media 655 g/mol) a 25 °C y se añaden en agitación 4,1 g (34,7 mmol/90,8 %) de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-on. La mezcla se calienta a 28 °C. Se agita durante tres días a 60 °C. Un espectro IR muestra una conversión completa (ningún pico a 1796 cm⁻¹, nuevos picos a 1717 cm⁻¹ y 1529 cm⁻¹).

10 Se cargan y se mezclan bien 29,1 g del producto preparado de esta forma junto con 493,8 g (250 mmol) de un policaprolactonadiol (con neopentilglicol como iniciador) con una masa molar media de 1975 g/mol, 5,2 g (50 mmol) de neopentilglicol y 26,8 g (200 mmol) de ácido dimetilolpropiónico, y se disuelven en 206 g de acetona. Se añaden 199,8 g (900 mmol) de isoforonadiisocianato y 2 g de trietilamina, y se calienta la mezcla durante cuatro horas a reflujo. El valor de NCO restante es de 2,85 %. La mezcla se enfría a 30 °C, se introducen en agitación 18,2 g de trietilamina y se añaden 1500 g de agua (10 °C) con agitación fuerte. Se añade lentamente en gotas a la dispersión una solución fría a 10 °C de 17 g (283 mmol) de etilendiamina en 100 g de agua. Se retira la acetona en una
15 destilación a vacío a aproximadamente 200 mbar. Se obtiene una dispersión de poliuretano estable para ser almacenada que se ajusta con agua a un contenido de materia seca de un 32 %.

Ejemplo 5:

20 Se cargan 50 g (77,3 mmol) de polioxialquilendiamina (relación de alquileo: etileno y propileno 2:3, masa molar media 647 g/mol) a 25 °C y se añaden en agitación 9,2 g (77,9 mmol/100,8 %) de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-on. La mezcla se calienta a 30 °C. Se agita durante tres días a 60 °C. Un espectro IR muestra una conversión completa (ningún pico a 1796 cm⁻¹, nuevos picos a 1716 cm⁻¹ y 1528 cm⁻¹). Después de enfriar el producto a 25 °C, se añaden en agitación 7,3 g (73,7 mmol/96,3 %) de n-butilisocianato. La temperatura aumenta a 67 °C. Después de una hora enfriándose lentamente hasta 25 °C, un espectro IR muestra una conversión completa (ningún pico a aproximadamente 2260 cm⁻¹, nuevo pico a 1639 cm⁻¹, aumento y desplazamiento de pico de 1528 cm⁻¹ a 1554 cm⁻¹).

25 Se cargan y se mezclan bien 66,5 g del producto preparado de esta forma junto con 153 g (150 mmol) de un polipropilenglicol con una masa molar media de 1020 g/mol. Se añaden 77,7 g (350 mmol) de isoforonadiisocianato y 0,1 g de dilaurato de dibutilestaño, y se calienta la mezcla durante 2,5 horas a 75 °C. El valor de NCO restante es de 3,08 %. La mezcla se disuelve en 100 g de acetona y se enfría a 30 °C. Se añaden 615 g (10 °C) de agua con
30 agitación fuerte. Se añade lentamente en gotas a la dispersión una solución fría a 10 °C de 7,7 g (103,5 mmol) de propilendiamina en 75 g de agua. Se retira la acetona en una destilación a vacío a aproximadamente 200 mbar. Se obtiene una dispersión de poliuretano estable para ser almacenada que se ajusta con agua a un contenido de materia seca de un 30 %.

Ejemplo 6:

35 Se cargan 37,2 g de α,ω -di(3-aminopropil)polidimetilsiloxano (40 mmol, masa molar media 931 g/mol) a 25 °C y se añaden en agitación 4,7 g (40 mmol/100 %) de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-on. La mezcla se calienta a 40 °C. Se agita durante una hora a 60 °C. Un espectro IR muestra una conversión completa (ningún pico a 1796 cm⁻¹, nuevos picos a 1702 cm⁻¹ y 1541 cm⁻¹). El producto se disuelve en 500 g de metilacetato y se añade a 25 °C a 4,1 g (41 mmol / 102,5 %) de n-butilisocianato. La temperatura aumenta aproximadamente 3 °C. Después de 10
40 minutos, un espectro IR muestra una conversión completa (ningún pico a aproximadamente 2260 cm⁻¹, nuevo pico a 1632 cm⁻¹, aumento y desplazamiento de pico de 1541 cm⁻¹ a 1570 cm⁻¹).

45 Se carga y se mezcla bien la solución de 46 g del producto preparada de esta forma en 500 g de metilacetato junto con 394,2 g (400 mmol) de un poli(hexanodioladipato)diol con una masa molar media de 985,5 g/mol y 53,6 g (400 mmol) de ácido dimetilolpropiónico. Se añaden 360,8 g (1625 mmol) de isoforonadiisocianato y 3,04 g de trietilamina, y se calienta la mezcla durante cuatro horas a reflujo. El valor de NCO restante es de 4,70 %. La mezcla se enfría a 40 °C, se introducen en agitación 40,4 g de trietilamina y, después, se añaden 1760 g de agua (10 °C) con agitación fuerte. Se añade lentamente en gotas a la dispersión una solución fría a 10 °C de 36,1 g (721 mmol) de monohidrato de hidracina en 175 g de agua. Se retira el metilacetato en una destilación a vacío a aproximadamente 200 mbar. Se obtiene una dispersión de poliuretano estable para ser almacenada que se ajusta
50 con agua a un contenido de materia seca de un 30 %.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar dispersiones acuosas de poliuretano y poliurea, en donde

- A) primero
 A1) se transforman en una reacción de intercambio diaminas o monoaminas primarias y/o secundarias
 5 A2) que contienen exactamente un grupo hidroxilo, en donde la relación molar de A1) y A2) se mide de manera que, en el caso de las monoaminas, A1) se obtiene una relación aritmética de la suma de los grupos amina primarios y secundarios y los grupos carbonato cíclicos de 0,8 a 1,2 y, en el caso de las diaminas A1) se obtiene una relación aritmética de la suma de los grupos amina primarios y secundarios y los grupos carbonato cíclicos de 1,8 a 2,2 y,
 10 A3) en el caso de las diaminas A1), se transforman, mediante reacción de intercambio, el resto de los grupos amina primarios o secundarios con compuestos que contienen exactamente un grupo funcional que reacciona con aminas primarias o secundarias en una reacción de adición de manera que no se genera ningún grupo reactivo con isocianato, en donde la cantidad de sustancia de A3) se mide de forma que se obtiene una relación aritmética de la suma del resto calculado de grupos amina primarios y secundarios después de la transformación por reacción de intercambio de A1) y A2) y los grupos reactivos con amina de A3) de 0,8 a 1,2,

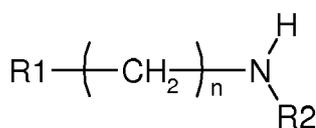
en donde la transformación por reacción de intercambio con A3) puede efectuarse antes, al mismo tiempo o después de la transformación por reacción de intercambio con A2) y en donde la transformación por reacción de intercambio de A1) con A2) se desarrolla como sustancia sin disolventes,

- 20 B) después, se genera un prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO transformando por reacción de intercambio de
 B1) poliisocianatos con
 B2) polioles poliméricos y/o poliaminas con pesos moleculares medios de más de 400 a 8000 g/mol,
 B3) en su caso, compuestos de bajo peso molecular con pesos moleculares medios de 17 a 400 g/mol, seleccionados del grupo formado por mono- y polialcoholes, mono- y poliaminas, y aminoalcoholes,
 25 B4) en su caso, compuestos reactivos con isocianato, iónicos o potencialmente hidrofílicos iónicamente y/o compuestos reactivos con isocianato hidrofílicos no iónicamente, y
 B5) los productos de reacción de A),
 C) se dispersa el prepolímero de B) en agua y,
 30 D) en su caso, los grupos NCO del prepolímero todavía libres se transforman por una reacción de intercambio con monoaminas, poliaminas, hidracina y/o hidracidas reactivas con isocianato, en donde su cantidad de sustancia se mide de forma que se obtiene una relación aritmética de los grupos NH reactivos con isocianato y los grupos NCO de 0 a 1,2, en donde la transformación por reacción de intercambio D) puede efectuarse parcial o completamente antes de o durante el paso de dispersión C).

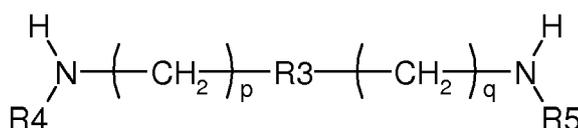
35 2. Método según la reivindicación 1, en donde

- E) se efectúan todas las reacciones de intercambio en A) o solo la reacción de intercambio con A3) en cetonas o ésteres alifáticos, y/o se prepara el prepolímero obtenido del paso B), bien en cetonas alifáticas o ésteres, y/o se disuelve o diluye en cetonas o ésteres alifáticos después de la reacción de intercambio en el paso B) y, por último, en su caso, el disolvente se retira por destilación después de los pasos A) a D).
 40

3. Método según la reivindicación 1 y/o 2, en donde los componentes A1) son monoaminas de la fórmula estructural (1) y/o diaminas de la fórmula estructural (2),



(1)

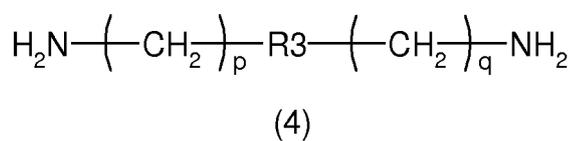
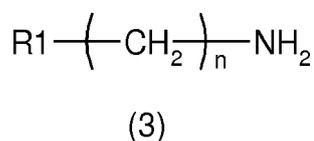


(2)

en donde

ES 2 621 827 T3

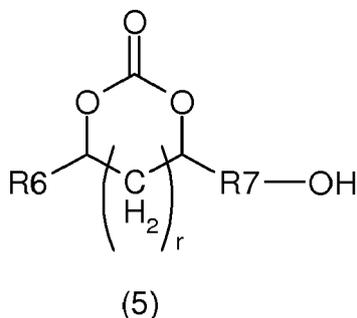
- R1 se selecciona del grupo de los glicoles de polialquileno con pesos moleculares de hasta 6000 g/mol, de los hidrocarburos con 1 a 26 átomos de carbono, de los compuestos formados por 1 a 20 átomos de carbono, 0 a 41 átomos de hidrógeno y 1 a 15 de los heteroátomos boro, silicio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, cloro, bromo y/o yodo, de los hidrocarburos parcial y/o completamente fluorados con 1 a 26 átomos de carbono o de los polisiloxanos con pesos moleculares de hasta 5000 g/mol,
- 5 R3 se selecciona del grupo de los glicoles de polialquileno con pesos moleculares de hasta 6000 g/mol, de los hidrocarburos con 1 a 26 átomos de carbono, de los compuestos formados por 1 a 20 átomos de carbono, 0 a 41 átomos de hidrógeno y 1 a 15 de los heteroátomos boro, silicio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, cloro, bromo y/o yodo, de los hidrocarburos parcial y/o completamente fluorados con 1 a 26 átomos de carbono o de los polisiloxanos con pesos moleculares de hasta 5000 g/mol,
- 10 R2, R4 y R5 son hidrógeno o hidrocarburos independientes con uno a 18 átomos de carbono y n, p, q son 0 a 12 independientes entre sí; y
- 15 en donde, preferiblemente, los componentes A1) son monoaminas con la fórmula estructural (3) o diaminas con la fórmula estructural (4)



en donde

- 20 R1 se selecciona del grupo de los glicoles de polialquileno con pesos moleculares de hasta 6000 g/mol, de los hidrocarburos con 1 a 26 átomos de carbono, de los compuestos formados por 1 a 20 átomos de carbono, 0 a 41 átomos de hidrógeno y 1 a 15 de los heteroátomos boro, silicio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, cloro, bromo y/o yodo, de los hidrocarburos parcial y/o completamente fluorados con 1 a 26 átomos de carbono o de los polisiloxanos con pesos moleculares de hasta 5000 g/mol,
- 25 R3 se selecciona del grupo de los glicoles de polialquileno con pesos moleculares de hasta 6000 g/mol, de los hidrocarburos con 1 a 26 átomos de carbono, de los compuestos formados por 1 a 20 átomos de carbono, 0 a 41 átomos de hidrógeno y 1 a 15 de los heteroátomos boro, silicio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre, cloro, bromo y/o yodo, de los hidrocarburos parcial y/o completamente fluorados con 1 a 26 átomos de carbono o de los polisiloxanos con pesos moleculares de hasta 5000 g/mol, y
- 30 n, p, q son 0 a 6 independientes entre sí.

4. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde los componentes A2) son carbonatos cíclicos de la fórmula estructural (5),



35 en donde

- R6 es hidrógeno o un radical hidrocarburo con 1 a 18 átomos de carbono,
- R7 no se encuentra o es un radical hidrocarburo con 1 a 18 átomos de carbono y
- r es 0 a 3; y
- en donde el componente A2) es preferiblemente 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-on.

ES 2 621 827 T3

5. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en donde los componentes A3) son monoisocianatos; y en donde los componentes A3), preferiblemente, sus grupos isocianato no están ligados con un grupo aromático.
6. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los componentes B1) son diisocianatos; y en donde los componentes B1) son preferiblemente diisocianatos cuyos grupos isocianato no están ligados directamente con un grupo aromático.
7. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la suma de los componentes B2) a B4) y D) está formada de manera molar en más de un 70 % por compuestos que tienen dos grupos reactivos con isocianato y en más de un 95 % por compuestos que tienen uno o dos grupos reactivos con isocianato, en donde los grupos de ácido carboxílico se consideran no reactivos con isocianato.
8. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde, en el paso D), se obtiene una relación aritmética de los grupos NH reactivos con isocianato y los grupos NCO de 0,7 a 1,2.
9. Método según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO se obtiene mediante la reacción de 10 a 45 % en peso del componente B1), 30 a 80 % en peso del componente B2), 0 a 10 % en peso del componente B3), 0 a 20 % en peso del componente B4) y 0,1 a 40 % en peso del componente B5), en donde la suma de todos los componentes nombrados da como resultado un total de un 100 % en peso.
10. Dispersiones acuosas de poliuretano y poliurea que se pueden obtener mediante el método según una de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Utilización de dispersiones acuosas de poliuretano y poliurea según la reivindicación 10 para preparar recubrimientos.
12. Recubrimientos obtenibles a partir de dispersiones acuosas de poliuretano y poliurea según la reivindicación 11.
13. Sustratos recubiertos con los recubrimientos según la reivindicación 12.
14. Sustratos de superficie flexibles recubiertos con los recubrimientos según la reivindicación 12.
15. Sustratos según la reivindicación 14, en donde el sustrato es piel o piel sintética, o una piel flor, esmerilada o piel dividida.