

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 888**

51 Int. Cl.:

**D06M 15/564** (2006.01)

**D06M 23/04** (2006.01)

**C14C 11/00** (2006.01)

**C07C 227/00** (2006.01)

**D06N 3/14** (2006.01)

**D06N 3/00** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 101/00** (2006.01)

**C08G 18/08** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2012 PCT/EP2012/070481**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13057100**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2012 E 12780150 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2769014**

54 Título: **Procedimiento de producción de materiales textiles revestidos**

30 Prioridad:

**21.10.2011 WO PCT/CN2011/001754**

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

**17.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**IRNICH, ROLF y  
YANG, SHAOJUN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 681 888 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de materiales textiles revestidos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales textiles revestidos usando presión reducida. La invención se refiere, además, a un material textil revestido obtenible por tal procedimiento, en particular un cuero sintético.

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

Los procedimientos principales usados en la producción de cuero sintético son el procedimiento de revestimiento directo, el procedimiento de revestimiento por transferencia (revestimiento indirecto) y el procedimiento de coagulación (en húmedo). A diferencia del procedimiento directo, el revestimiento en el procedimiento por transferencia se aplica a un soporte temporal, con una etapa de laminado posterior, en el que la película se combina con el sustrato textil y se separa del soporte temporal (papel liberable). El procedimiento de transferencia se emplea preferentemente con sustratos textiles que no permiten altas tensiones de tracción durante el revestimiento, o con materiales textiles abiertos que no sean particularmente densos.

En el procedimiento de coagulación, un sustrato textil normalmente se reviste con una solución que comprende poliuretano en DMF. En una segunda etapa, el sustrato revestido se hace pasar a través de baños de DMF/agua, donde la proporción de agua se aumenta gradualmente. Ocurren aquí la precipitación del poliuretano y la formación de una película microporosa. Se hace uso aquí del hecho de que la DMF y el agua tienen una excelente miscibilidad, y la DMF y el agua sirven como un par disolvente/no disolvente para el poliuretano.

Los revestimientos de poliuretano coagulados se emplean, en particular, para cuero sintético de alta calidad, puesto que tienen una actividad transpirable comparativamente buena y un tacto similar al cuero. El principio básico del procedimiento de coagulación está basado en el uso de un par disolvente/no disolvente adecuado para el poliuretano. La gran ventaja del procedimiento de coagulación es que puede obtenerse un cuero sintético activo para transpiración, microporoso, que tiene un tacto excelente similar al cuero, como se describe en el documento DE 29 08 314 A1. Son ejemplos, por ejemplo, las marcas de cuero sintético Clarino® y Alcantara®.

Una desventaja del procedimiento de coagulación es la necesidad de usar grandes cantidades de DMF como disolvente orgánico. Para minimizar la exposición de los empleados a las emisiones de DMF durante la producción, tienen que tomarse medidas de diseño adicionales, que representan un gasto incrementado no despreciable en comparación con procedimientos más sencillos. Además, es necesario desechar o tratar grandes cantidades de mezclas de DMF/agua. Esto es problemático puesto que el agua y la DMF forman un azeótropo y, por lo tanto, solo pueden separarse por destilación con un mayor esfuerzo.

Para evitar el uso de DMF, pueden emplearse dispersiones acuosas de poliuretano. Por ejemplo, el documento US 2007/0259984 A1 se refiere a nuevos revestimientos microporosos basados en poliuretano poliurea, y a procedimientos para la producción de revestimientos microporosos, en los que se forma y se seca una composición que comprende una dispersión acuosa de poliuretano (I) hidrofiliado aniómicamente y un coagulante catiónico (II) que contiene una dispersión de poliuretano poliurea hidrofiliado catiónicamente.

Se da otro ejemplo para espumas de dispersión de poliuretano en el documento WO 2007/115781 A1, que describe artículos de espuma biomédicos para heridas, que se obtienen pulverizando una dispersión de polímero sobre una herida. La dispersión de polímero se transforma en un cuerpo moldeado tridimensional que se ajusta a la forma tridimensional de la herida cuando la dispersión de polímero se pulveriza sobre una superficie de la herida y asegura que la herida queda cubierta enteramente de una manera con ajuste preciso también en la dimensión de profundidad, además de cubrir la superficie de la herida. Se informa de que los artículos de espuma biomédica son especialmente adecuados para tratar heridas crónicas.

El documento US 2004/121113 A1 describe un cuero sintético que se prepara impregnando un material textil no tejido o tejido con una dispersión acuosa de poliuretano compuesta de poliuretano no ionizable y un tensioactivo de estabilización externo. El material textil impregnado se expone entonces a agua que contiene un coagulante durante un tiempo de coagulación suficiente para coagular la dispersión. El procedimiento puede usarse para formar un cuero sintético que tenga una excelente adhesión de capas en húmedo y puede contener un ácido orgánico en forma de catión multivalente insoluble.

En el denominado procedimiento de inmersión un material textil generalmente se sumerge en una solución de sal, se seca, se sumerge en una pasta de dispersión de poliuretano, se seca de nuevo, se sumerge en agua y después se

seca otra vez. Sin embargo, este procedimiento es laborioso debido al gran número de etapas implicadas, y es energéticamente intensivo debido a la considerable cantidad de agua que es necesario retirar.

5 Se ha encontrado, además, que en un procedimiento de inmersión, la dispersión de poliuretano coagulado reside también en los huecos entre las fibras del material textil. Esto conduce a una sensación dura en la mano del material textil revestido, que es indeseable en muchas aplicaciones, en particular para la producción de cuero sintético.

La presente invención, por lo tanto, tiene como objeto proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de materiales textiles revestidos con menos etapas, un menor consumo de energía y sin necesidad de usar DMF.

De acuerdo con la presente invención, este objeto se ha conseguido mediante un procedimiento para la producción de materiales textiles revestidos, que comprenden las etapas de:

- 10 - proporcionar un sustrato textil que tiene un primer lado y un segundo lado opuesto al primer lado;
- poner en contacto al menos una parte del primer lado del sustrato textil con una espuma mecánica de poliuretano dispersable;
- aplicar una presión reducida a al menos una parte del segundo lado del sustrato textil opuesto al primer lado que se ha puesto en contacto con la espuma mecánica de poliuretano; y
- 15 - solidificar la espuma mecánica de poliuretano con la que se ha puesto en contacto el sustrato textil.

20 Se ha encontrado, sorprendentemente, que la espuma soporta el tratamiento a presión reducida en el sentido de que no se disgrega y puede aplicarse sobre y en el sustrato como una espuma. Los materiales textiles revestidos obtenidos no muestran poliuretano entre las fibras del material textil. Esto conduce a una sensación blanda en la mano. Además, pueden ahorrarse hasta dos etapas de inmersión y secado con el procedimiento de acuerdo con la invención. Por lo tanto, se consume menos energía en el procedimiento.

En una realización preferida, el procedimiento reivindicado inventivamente para la producción de materiales textiles revestidos puede realizarse como un procedimiento continuo.

25 De acuerdo con la invención, la espuma mecánica de poliuretano comprende al menos un poliuretano seleccionado del grupo que comprende poliuretano hidrofiliado catiónico, poliuretano hidrofiliado aniónico y poliuretano hidrofiliado no iónico.

30 El sustrato textil puede acumularse, preferentemente, a partir de fibras de poliéster, nailon (6 o 6,6), algodón, combinaciones poliéster/algodón, lana, ramio, spandex, vidrio, poliuretano termoplástico (TPU), olefinas termoplásticas (TPO) o similares. El sustrato textil puede tratarse con tintes, colorantes, pigmentos, absorbentes UV, plastificantes, agente de redeposición de manchas, lubricantes, antioxidantes, inhibidores de llama, agentes reológicos y similares, ya sea antes del revestimiento o después del mismo, pero hay una preferencia para que tales adiciones se realicen antes del revestimiento.

La puesta en contacto del primer lado del material textil, por ejemplo, el lado superior del material textil, con la espuma mecánica, puede efectuarse por diversos medios tales como pulverización, usando rasquetas o vertiendo desde un recipiente.

35 Con respecto a la espuma mecánica de poliuretano, algunos ejemplos para una espuma dispersable incluyen espumas con una viscosidad de  $\geq 0,1$  Pa.s (20 °C) hasta  $\leq 5$  Pa.s (20 °C) determinada de acuerdo con DIN 53019. La espuma dispersable puede estar parcialmente coagulada. La espuma mecánica se obtiene por agitación mecánica a altas velocidades, es decir, con la introducción de altas fuerzas de cizalladura o por expansión de un gas de soplado, tal como por ejemplo soplando aire comprimido. La preparación de la espuma mecánica puede realizarse usando cualquier técnica deseada de agitación, mezclado y dispersión mecánica. Generalmente se introduce aire a la misma, aunque pueden usarse también nitrógeno y otros gases.

40

La densidad de espuma puede estar en un intervalo de  $\geq 0,5$  g/cm<sup>3</sup> a  $\leq 1,0$  g/cm<sup>3</sup>, por ejemplo.

45 Se prefieren particularmente las dispersiones acuosas como base para las espumas mecánicas de poliuretano. En general, los polímeros de poliuretano presentes no están particularmente restringidos siempre y cuando sean solubles o dispersables en agua, abarcando también el término "poliuretano" la expresión poliuretano-poliureas. Puede encontrarse una revisión de las dispersiones de poliuretano (PUR) y los procedimientos para los mismos en Rosthauser & Nachtkamp, "Waterborne Polyurethanes, Advances in Urethane Science and Technology", Vol. 10, páginas 121-162 (1987). Se describen también dispersiones adecuadas, por ejemplo en "Kunststoffhandbuch" [Plastics Handbook], Vol. 7, 2ª Edición, Hauser, páginas 24 a 26.

50 Se prefiere adicionalmente emplear estabilizadores de espuma en la fabricación de la espuma mecánica. Pueden usarse estabilizadores de espuma disponibles en el mercado, tales como amidas de ácido graso solubles en agua, sulfosuccinamidas, sulfonatos de hidrocarburo o compuestos de tipo jabón (sales de ácido graso), por ejemplo aquellos en los que el radical lipófilo contiene de 12 a 24 átomos de carbono; en particular alcanosulfonatos que

tienen de 12 a 22 átomos de carbono en el radical hidrocarburo, alquilbencenosulfonatos que tienen de 14 a 24 átomos de carbono en total en el radical hidrocarburo o amidas de ácido de graso o sales de ácido graso de ácidos grasos que tienen de 12 a 24 átomos de carbono.

5 Las amidas de ácido graso solubles en agua son preferentemente amidas de ácido graso de mono- o di-(alcohol C2-3)-aminas. Las sales de ácido graso de tipo jabón pueden ser, por ejemplo, sales de metal alcalino, sales de amina o sales de amonio no sustituidas. Se tienen en cuenta como ácidos grasos compuestos generalmente conocidos, por ejemplo, ácido laurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido ricinoleico, ácido behénico o ácido araquídico o ácidos grasos comerciales, por ejemplo, aceite graso de coco, aceite graso de sebo, ácido graso de soja o ácido oleico comercial, así como los productos de hidrogenación de los mismos.

10 Los estabilizadores de espuma son ventajosamente aquellos que no se descomponen en las condiciones de espumación o en las condiciones de aplicación. Se da preferencia al uso de una mezcla de sulfosuccinamidas y estearatos de amonio. La mezcla de sulfosuccinamidas y estearatos de amonio contiene preferentemente del 20 al 60 % en peso de estearatos de amonio, particularmente preferentemente del 30 al 50 % en peso de estearatos de amonio y preferentemente del 80 al 40 % en peso de sulfosuccinamidas, particularmente preferentemente del 70 al 15 50 % en peso de sulfosuccinamidas, estando basados los porcentajes en peso en los componentes no volátiles en ambas clases de estabilizador de espuma y siendo la suma de los % en peso del 100 % en peso en ambos casos.

Los componentes constituyentes de las dispersiones acuosas de poliuretano usadas de acuerdo con la invención pueden ser los siguientes:

20 1) di- y/o poliisocianatos orgánicos, tales como, por ejemplo, tetrametilen diisocianato, hexametildiisocianato (HDI), 2-metilpentametilen diisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilen diisocianato (THDI), dodecanemetilen diisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexil isocianato (diisocianato de isoforona = IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (Desmodur® W), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2-diclohexilpropano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4- o 2,6- diisocianatotolueno o mezclas de estos isómeros, 4,4'-, 2,4- o 2,2'-diisocianatodifenilmetano o mezclas de estos 25 isómeros, 4,4-, 2,4- o 2,2'-diisocianato-2,2-difenilpropano-p-xileno diisocianato y  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xileno diisocianato (TMXDI), y mezclas que consisten en estos compuestos. Con fines de modificación, pueden usarse pequeñas cantidades de trímetros, uretanos, biurets, alofanatos o uretdionas de los diisocianatos mencionados anteriormente. Se prefieren particularmente MDI, Desmodur W, HDI y/o IPDI.

30 2) Compuestos de polihidroxiolo que tienen de 1 a 8, preferentemente de 1,7 a 3,5 grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular (promedio) de hasta 16.000 g/mol, preferentemente hasta 4000 g/mol. Pueden considerarse los compuestos de polihidroxiolo de bajo peso molecular definidos en cada caso, tales como por ejemplo, etilenglicol, 1,2-, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerol, el producto de la reacción de 1 hidrazina + 2 propilenglicol y compuestos oligoméricos o poliméricos de hidroxilo 35 que tienen pesos moleculares de 350 g/mol a 10.000 g/mol, preferentemente de 840 g/mol a 3000 g/mol. Los compuestos de hidroxilo de peso molecular relativamente alto incluyen hidroxipoliésteres, hidroxipoliéteres, hidroxipolitióéteres, hidroxipoliacetatos, hidroxipolicarbonatos y/o hidroxipoliéster amidas que se conocen por sí mismos en la química del poliuretano, preferentemente aquellos que tienen pesos moleculares promedio de 350 g/mol a 4000 g/mol, particularmente preferentemente aquellos que tienen pesos moleculares promedio de 840 g/mol a 3000 g/mol. Se prefieren particularmente los hidroxipolicarbonatos y/o hidroxipoliéteres. Cuando se 40 usan, pueden prepararse coagulados que tienen una estabilidad particular a la hidrólisis.

3a) Agentes de hidrofiliación iónicos o potencialmente iónicos que contienen un grupo ácido y/o un grupo ácido en forma de sal y al menos un grupo reactivo con isocianato, por ejemplo, un grupo OH o NH<sub>2</sub>. Son ejemplos la sal de Na del ácido etilendiamina- $\beta$ -etilsulfónico (solución de sal de AAS), ácido dimetilolpropiónico (DMPA), ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico o aductos de 1 mol de diamina, preferentemente isofoconadiamina y 45 1 mol de un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado, preferentemente ácido acrílico.

3b) Agentes de hidrofiliación no iónicos en forma de óxido de polietileno mono- y/o difuncional o alcoholes de óxido de polietileno-propileno que tienen pesos moleculares de 300 g/mol a 5000 g/mol. Se da preferencia en particular a poliéteres de óxido de etileno/óxido de propileno con funcionalidad monohidroxilo basados en n-butanol que tienen del 35 al 85 % en peso de unidades de óxido de etileno y pesos moleculares de 900 g/mol a 2500 g/mol. Se prefiere un contenido de al menos el 3 % en peso, en particular al menos el 6 % en peso de 50 agentes de hidrofiliación no iónicos.

4) Agentes de bloqueo para grupos isocianato, tales como, por ejemplo, oximas (acetona oxima, butanona oxima o ciclohexanona oxima), aminas secundarias (diisopropilamina, diciclohexilamina), sustancias NH-heterocíclicas ácidas (3,5-dimetilpirazol, imidazol, 1,2,4-triazol), ésteres CH-ácidos (malonatos de alquilo C1-4, ésteres de ácido acéticos) o lactamas ( $\epsilon$ -caprolactama). Se prefieren particularmente butanona oxima, diisopropilamina y 1,2,4- 55 triazol.

5) Poliaminas tales como prolongadores de cadena incorporados. Estas incluyen, por ejemplo, las poliaminas analizadas en el apartado 6). Los agentes de hidrofiliación con funcionalidad diamino analizados en el apartado

3a) son también adecuado como prolongadores de cadena que pueden incorporarse.

6) Agentes de reticulación de poliamina. Estos son, preferentemente, diaminas alifáticas o cicloalifáticas, aunque también es posibles, si fuera necesario, usar poliaminas trifuncionales o poliaminas polifuncionales para conseguir propiedades específicas. En general, es posible usar poliaminas que contienen grupos funcionales adicionales tales como, por ejemplo, grupos OH. Los agentes de reticulación de poliamina que no se incorporan en la estructura básica del polímero a temperatura ambiente normal o ligeramente elevada, por ejemplo de 20 °C a 60 °C, se mezclan inmediatamente durante la preparación de las dispersiones reactivas o en un punto posterior en el tiempo. Son ejemplos de poliaminas alifáticas adecuadas etilenediamina, 1,2- y 1,3-propilendiamina, 1,4-tetrametilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, la mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina y dietilentriammina.

Las dispersiones pueden comprender un coagulante. Un coagulante es una sal o un ácido, por ejemplo sales de amonio de ácidos orgánicos, que provoca la coagulación del poliuretano en ciertas condiciones tales como, por ejemplo, una temperatura particular. Estas sustancias incluyen un agente químico de generación de ácido, es decir, una sustancia que no es un ácido a temperatura ambiente, pero que se convierte en un ácido después de calentarla. Ciertos ejemplos de tales compuestos incluyen diacetato de etilenglicol, formiato de etilenglicol, formiato de dietilenglicol, citrato de trietilo, citrato de monoesterarilo y un éster de ácido orgánico.

El coagulante está presente en la composición, preferentemente, en una cantidad del 1 % en peso al 10 % en peso, basado en el contenido de sólidos de la dispersión.

Aplicando una presión reducida a al menos una parte del segundo lado del sustrato textil opuesto al primer lado que se ha puesto en contacto con la espuma mecánica de poliuretano la espuma mecánica se absorbe o aspira dentro del material textil. Esto se efectúa poniendo una cámara de vacío bajo la sección correspondiente del material textil.

Finalmente, la espuma mecánica de poliuretano con la que se ha puesto en contacto el sustrato textil se solidifica. La solidificación puede ocurrir por secado, calentamiento y/o por la acción de otros coagulantes. Los ejemplos para coagulantes adicionales incluyen soluciones de sal.

Se describirán a continuación otras realizaciones y aspectos de la presente invención. Pueden combinarse libremente a menos que el contexto claramente indique otra cosa.

En una realización del procedimiento de acuerdo con la invención el sustrato textil empleado es un material textil tejido, un material textil tricotado o un no tejido basado en fibras naturales y/o sintéticas. El sustrato textil es particularmente preferentemente un no tejido (un no tejido de fibras cortas, un no tejido de microfibra o similares).

En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la espuma mecánica de poliuretano comprende un poliuretano hidrofílicizado aniónico y/o no iónico que puede obtenerse mediante

A) la preparación de prepolímeros con funcionalidad isocianato a partir de

A1) poliisocianatos orgánicos

A2) polioles poliméricos que tienen pesos moleculares promedio en número de  $\geq 400$  g/mol a  $\leq 8000$  g/mol, preferentemente de 400 g/mol a  $\leq 6000$  g/mol y particularmente preferentemente  $\geq 600$  g/mol a  $\leq 3000$  g/mol, y funcionalidades OH de  $\geq 1,5$  a  $\leq 6$ , preferentemente de  $\geq 1,8$  a  $\leq 3$ , particularmente preferentemente de  $\geq 1,9$  a  $\leq 21$ , y

A3) opcionalmente compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen pesos moleculares de  $\geq 32$  a  $\leq 400$  g/mol y

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

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

B1) opcionalmente con compuestos con funcionalidad amino que tienen pesos moleculares de  $\geq 32$  a  $\leq 400$  g/mol y/o

B2) agentes de hidrofílicización reactivos con isocianato, preferentemente con funcionalidad amino, aniónicos o potencialmente aniónicos

con prolongación de cadena, y dispersión de los prepolímeros resultantes en agua, antes, durante o después de la etapa B), donde cualquier grupo potencialmente iónico presente se convierte en la forma iónica por reacción parcial o completa con un neutralizador.

Para conseguir la hidrofílicización aniónica, es necesario realizar A3) y/o B2) usando agentes de hidrofílicización que contienen, al menos, un grupo que es reactivo con los grupos NCO, tales como grupos amino, hidroxilo o tiol, y que

contiene además  $-\text{COO}^-$  o  $-\text{SO}_3^-$  o  $-\text{PO}_3^{2-}$  como grupos aniónicos o formas ácidas total o parcialmente protonadas de los mismos como grupos potencialmente aniónicos.

Las dispersiones acuosas preferidas de poliuretano aniónico tienen un bajo grado de grupos aniónicos hidrófilos, preferentemente de 0,1 a 15 miliequivalentes por 100 g de resina sólida.

- 5 Para conseguir una buena estabilidad de sedimentación, el tamaño de partícula promedio en número de las dispersiones de poliuretano específicas preferentemente es menor de 750 nm, particularmente preferentemente menor de 500 nm y muy particularmente preferentemente menor de 400 nm, determinado por medio de espectroscopía de correlación láser.

- 10 La relación de grupos NCO en los compuestos del componente A1) a los grupos reactivos con NCO, tal como grupos amino, hidroxilo o tiol, en los compuestos de los componentes A2) a A4) durante la preparación del prepolímero con funcionalidad NCO es de 1,05 a 3,5, preferentemente de 1,2 a 3,0, particularmente preferido de 1,3 a 2,5.

- 15 Los compuestos con funcionalidad amino en la etapa B) se emplean en una cantidad tal que la relación equivalente de grupos amino reactivos con isocianato en estos compuestos a los grupos isocianato libres en el prepolímero es de 40 a 150 %, preferentemente entre 50 y 150 %, particularmente preferente de entre 60 y 120 %.

Los poliisocianatos adecuados del componente A1) son los poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos que tienen una funcionalidad NCO de 2 que son conocido por sí mismos para un experto en la materia.

- 20 Los ejemplos de poliisocianatos adecuados de este tipo son 1,4-butilen diisocianato, 1,6-hexametilen diisocianato (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilen diisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o mezclas de los mismos con cualquier contenido de isómero deseado, 1,4-ciclohexilen diisocianato, 1,4-fenilen diisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolilen diisocianato, 1,5-naftilen diisocianato, 2,2'- y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano diisocianato, 1,3- y/o 1,4-bis(2-isocianatoprop-2-il)benzeno (TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)benzeno (XDI), y 2,6-diisocianatohexanoatos de alquilo (diisocianatos de lisina) que contienen grupos alquilo C1-C8.

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

- 30 Estos son poliisocianatos o mezclas de poliisocianato preferidas del tipo mencionado anteriormente que contienen exclusivamente grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente y que tienen una funcionalidad NCO promedio de la mezcla de 2 a 4, preferentemente de 2 a 2,6 y particularmente preferido de 2 a 2,4.

El 1,6-hexametil diisocianato, diisocianato de isoforona, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos y las mezclas de los mismos, se emplean de forma particularmente preferible en A1).

- 35 Se emplean en A2) los polioles poliméricos que tiene un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 400 a 6000 g/mol y particularmente preferentemente de 600 a 3000 g/mol. Estos tienen preferentemente una funcionalidad OH de 1,5 a 6, particularmente preferentemente de 1,8 a 3, muy particularmente preferentemente de 1,9 a 2,1.

- 40 Los polioles poliméricos de este tipo son los poliéster polioles, poliacrilato polioles, poliuretano polioles, policarbonato polioles, poliéter polioles, poliéster-poliacrilato polioles, poliuretano poliacrilato polioles, poliuretano poliéster polioles, poliuretano poliéter polioles, poliuretano policarbonato polioles y poliéster policarbonato polioles conocidos por sí mismo en la tecnología de revestimiento de poliuretano. Pueden emplearse individualmente o en cualquier mezcla deseada entre sí en A2). Los poliéster polioles de este tipo son los policondensados, conocidos por sí mismos, de di- y opcionalmente tri- y tetraoles y ácidos di- y opcionalmente tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidrocarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también es posible usar los anhídridos policarboxílicos correspondientes o los policarboxilatos correspondientes de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.

- 45 Son ejemplos de dioles adecuados etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, adicionalmente 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e isómeros, neopentilglicol or hidroxipivalato de neopentilglicol, prefiriéndose 1,6-hexanodiol e isómeros, neopentilglicol e hidroxipivalato de neopentilglicol. Además, también es posible emplear polioles tales como trimetilol propano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenzeno o trishidroxietil isocianurato.

- 50 Los ácidos dicarboxílicos que pueden emplearse son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido terftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico,

ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico y/o ácido 2,2-dimetilsuccínico. Los anhídridos correspondientes pueden usarse también como fuente de ácido.

Siempre y cuando la funcionalidad promedio del poliol que se va a esterificar sea  $> 2$ , pueden usarse además ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.

- 5 Los ácidos preferidos son ácidos alifáticos o aromáticos del tipo mencionado anteriormente. Se da particular preferencia al ácido adípico, ácido isoftálico y opcionalmente ácido trimelítico.

10 Los ácidos hidroxicarboxílicos que pueden usarse conjuntamente como participantes de la reacción en la preparación de un poliéster poliol que contiene grupos hidroxilo terminales son, por ejemplo, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Las lactonas adecuadas son caprolactona, butirólactona y homólogos. Se prefiere caprolactona.

Pueden emplearse igualmente en A2) policarbonatos que contienen hidroxilo, preferentemente policarbonato dioles, que tienen pesos moleculares promedio en número  $M_n$  de 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 600 a 3000 g/mol. Estos pueden obtenerse por reacción de derivados de ácido carbónico, tales como difenil carbonato, dimetil carbonato o fosfeno, con polioles, preferentemente dioles.

- 15 Son ejemplos de dioles de este tipo etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y dioles modificados con lactona del tipo mencionado anteriormente.

20 El policarbonato diol preferentemente comprende del 40 al 100 % en peso de hexanodiol, preferentemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol. Los derivados de hexanodiol de este tipo están basados en hexanodiol y, aparte de los grupos OH terminales, contienen grupos éster o éter. Los derivados de este tipo pueden obtenerse por reacción de hexanodiol con un exceso de caprolactona o por eterificación de hexanodiol consigo mismo para dar di- o trihexilenglicol.

25 En lugar de, o además de, los policarbonato dioles puros, también es posible emplear poliéter policarbonato dioles en A2).

Los policarbonatos que contienen hidroxilo preferentemente tienen una estructura lineal.

Pueden emplearse igualmente poliéter polioles en A2).

30 Los poliéter polioles adecuados son, por ejemplo, los politetrametilenglicol poliéteres conocidos por sí mismos en la química del poliuretano, que pueden obtenerse por polimerización de tetrahidrofurano mediante apertura catiónica del anillo.

35 Análogamente, son poliéter polioles adecuados los productos, conocidos por sí mismos, de la adición de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno y/o epíclorhidrina sobre moléculas de partida di- o polifuncionales. Los poliéter polioles basados en al menos la adición proporcionada de óxido de etileno sobre moléculas de partida di- o polifuncionales pueden emplearse también como componente A4) (agentes de hidrofiliación no iónicos).

Las moléculas de partida adecuadas que pueden emplearse son todos los compuestos conocidos de la técnica anterior, tales como por ejemplo, agua, butildiglicol, glicerol, dietilenglicol, trimetilolpropano, propilenglicol, sorbitol, etilendiaina, trietanolamina, 1,4-butanodiol. Las moléculas de partida preferidas son agua, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol y butildiglicol.

40 Las realizaciones particularmente preferidas de las dispersiones de poliuretano comprenden, como componente A2), una mezcla de policarbonato polioles y politetrametilenglicol polioles, donde la proporción de policarbonato polioles en esta mezcla es del 20 al 80 % en peso y la proporción de politetrametilenglicol polioles es del 80 a 20 % en peso. Se prefieren una proporción del 30 al 75 % en peso de politetrametilenglicol polioles y una proporción del 25 al 70 % en peso de policarbonato polioles. Se prefieren particularmente una proporción del 35 al 70 % en peso de politetrametilenglicol polioles y una proporción del 30 al 65 % en peso de policarbonato polioles, en cada caso con la condición de que la suma del porcentaje en peso de los policarbonato polioles y politetrametilenglicol polioles sea del 100 % y la proporción de la suma de policarbonato polioles y politetrametilenglicol poliéter polioles en el componente A2) sea de al menos el 50 % en peso, preferentemente el 60 % en peso y particularmente preferentemente al menos el 70 % en peso.

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

Pueden emplearse en A3) polioles en dicho intervalo de peso molecular que tienen hasta 20 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, hidroquinona dihidroxiéter, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiclohexil)propano), trimetilolpropano, glicerol,

pentaeritritol y cualquier mezcla deseada de los mismos entre sí.

Son adecuados también los éster dioles en dicho intervalo de peso molecular, tales como ésteres de ácido  $\alpha$ -hidroxibutil- $\epsilon$ -hidroxicaprico, ésteres de ácido  $\omega$ -hidroxihexil- $\gamma$ -hidroxibutírico, adipato de  $\beta$ -hidroxietilo o tereftalato de  $\beta$ -hidroxietilo.

- 5 Adicionalmente, pueden emplearse también en A3) compuestos que contienen hidroxilo, reactivos con isocianato, monofuncionales. Son ejemplos de compuestos monofuncionales de este tipo etanol, n-butanol, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monometil éter, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monobutil éter, propilenglicol monometil éter, dipropilenglicol monometil éter, tripropilenglicol monometil éter, dipropilenglicol monopropil éter, propilenglicol monobutil éter, dipropilenglicol monobutil éter, tripropilenglicol monobutil éter, 2-etilhexanol, 1-octanol, 10 1-dodecanol, 1-hexadecanol.

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

- 15 Se consideran como compuestos de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos del componente A4) todos los compuestos que contienen al menos un grupo reactivo con isocianato, tal como un grupo hidroxilo, y al menos una funcionalidad, tal como por ejemplo,  $-\text{COO}^-\text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ ,  $-\text{PO}(\text{O}-\text{M}^+)_2$ , donde  $\text{M}^+$  es por ejemplo un catión metálico,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NHR}_3^+$ , donde R en cada caso es un alquilo C1-C12, cicloalquilo C5-C6 y/o un radical hidroxialquilo C2-C4, que entra en un equilibrio de disociación dependiente del pH tras la interacción con un medio acuoso y, de esta manera, puede estar cargado negativamente o ser neutro. Los compuestos de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos adecuados son ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, y ácidos mono- y dihidroxifosfónicos y sales de los mismos. Los ejemplos de agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos de este tipo son ácido dimetilolpropionico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico y el aducto propoxilado de 2-butanodiol y  $\text{NaHSO}_3$ , como se describe en el documento DE-A 2 446 440, páginas 5-9, fórmulas I-III. Los agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos del componente A4) son aquellos del tipo 20 mencionado anteriormente que contienen grupos carboxilato o ácido carboxílico y/o grupos sulfonato.

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

- 30 Los compuestos de hidrofiliación no iónicos adecuados del componente A4), son por ejemplo, polioxilalquilen éteres que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino, preferentemente al menos un grupo hidroxilo.

- 35 Son ejemplos poliéter alcoholes de óxido de polialquileno con funcionalidad monohidroxilo que contienen como promedio estadístico de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, que son accesibles de una manera conocida por sí misma por alcoxilación de moléculas de partida adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4ª Edición, Volumen 19, Verlag Chemie, Weinheimpp. 31-38).

Estos son éteres de óxido de polietileno puros o éteres de óxido de polialquileno mixtos, que contienen al menos un 30 % en moles, preferentemente al menos un 40 % en moles, basado en todas las unidades de óxido de alquileno presentes, de unidades óxido de etileno.

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

- 45 Las moléculas de partida adecuadas para agentes de hidrofiliación no iónicos de este tipo son 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 tetrahidrofurfurílico, 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 isoméricos o metoxifenoles, alcoholes araliáticos, tales como alcohol bencílico, anisalcohol o alcohol cinnamílico, monoaminas secundarias, tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis(2-etilhexil)amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, y aminas secundarias heterocíclicas, tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Las moléculas de partida preferidas son monoalcoholes saturados del tipo mencionado anteriormente. El dietilenglicol monobutil éter o n-butano se usa de forma particularmente preferible como molécula de partida.

- 55 Los óxidos de alquileno que son adecuados para la reacción de alcoxilación son, en particular, óxido de etileno y óxido de propileno que pueden emplearse en cualquier secuencia deseada o también como una mezcla en la reacción de alcoxilación.

5 Pueden emplearse como el componente B1) di- o poliaminas, tales como 1,2-etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforonadiamina, mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriamina, triaminononano, 1,3- y 1,4-xililendiamina,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina y 4,4-diaminodiclohexilmetano y/o dimetiletildiamina. También es posible usar hidrazina o hidrazidas tales como adipohidrazida. Se da preferencia a isoforonadiamina, 1,2-etilendiamina, 1,4-diaminobutano, hidrazina y dietilentriamina.

10 Además, pueden emplearse también como componente B1) compuestos que, aparte de un grupo amino primario, contienen también grupos amino secundarios o aparte un grupo amino (primario o secundario), contienen también grupos OH. Los ejemplos de los mismos son aminas primaria/secundaria tales como dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano y alcanolaminas, tales como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol y neopentanol amina.

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

Los compuestos preferidos del componente B1) son 1,2-etilendiamina, 1,4-diaminobutano e isoforonadiamina.

20 Se consideran como compuestos de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos del componente B2) todos los compuestos que contienen al menos un grupo reactivo con isocianato, preferentemente un grupo amino, y al menos una funcionalidad, tal como por ejemplo,  $-\text{COO}^- \text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ ,  $-\text{PO}(\text{O}-\text{M}^+)_2$ , donde  $\text{M}^+$  es por ejemplo un catión metálico,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NN}_4^+$ ,  $\text{NHR}_3^+$ , donde R puede ser en cada caso es un radical alquilo C1-C12, un radical cicloalquilo C5-C6 y/o un radical hidroxialquilo C2-C4, que entra en un equilibrio de disociación dependiente del pH tras la interacción con un medio acuoso y, de esta manera, puede estar cargado negativamente o ser neutro.

25 Los compuestos de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos adecuados son ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos y ácidos mono- y diaminofosfónicos y sales de los mismos. Los ejemplos de agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos de este tipo son N-(2-aminoetil)- $\beta$ -alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminopropil- o -butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamina- $\beta$ -etilsulfónico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico y el producto de la reacción de adición de IPDA y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1). Adicionalmente, puede usarse ácido ciclohexilaminopropanosulfónico (CAPA), que se conoce a partir del documento WO-A 01/88006, como agente de hidrofiliación aniónico o potencialmente aniónico.

30 Los agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos del componente B2) son aquellos del tipo mencionado anteriormente que contiene grupos carboxilato o ácido carboxílico y/o grupos sulfonato tales como sales de N-(2-aminoetil)- $\beta$ -alanina, de ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico o el producto de la reacción de adición de IPDA y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1).

La hidrofiliación puede realizarse también usando mezclas de agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos y agentes de hidrofiliación no iónicos.

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

del 5 al 40 % en peso del componente A1),

del 55 al 90 % en peso de A2),

del 0,5 al 20 % en peso de la suma de los componentes A3) y B1),

45 del 0,1 al 25 % en peso de la suma de los componentes A4) y B2), donde se usa del 0,1 al 5 % en peso de agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2), basado en las cantidades totales de los componentes A1 a A4) y B1) a B2).

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

del 5 al 35 % en peso del componente A1),

del 60 al 90 % en peso de A2),

del 0,5 al 15 % en peso de la suma de los componentes A3) y B1),

del 0,1 al 15 % en peso de la suma de los componentes A4) y B2), donde se usa del 0,2 al 4 % en peso de los agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2), basado en las cantidades totales de los componentes A1 a A4) y B1) a B2).

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

del 10 al 30 % en peso del componente A1),

del 65 al 85 % en peso de A2),

del 0,5 al 14 % en peso de la suma de los componentes A3) y B1),

10 del 0,1 al 13,5 % en peso de la suma de los componentes A4) y B2), donde se usa del 0,5 al 3,0 % en peso de agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos de A4) y/o B2), basado en las cantidades totales de los componentes A1 a A4) y B1) a B2).

15 La preparación de las dispersiones de poliuretano aniónicamente hidrofiliado puede realizarse en una o más etapas en una reacción homogénea o multietapa, en algunos casos en la fase dispersa. Después de la poliadición completa o parcial de A1 a A4), se realiza una etapa de dispersión, emulsión o disolución. Si se desea, se realiza posteriormente una poliadición o modificación adicional en la fase dispersa.

20 Pueden usarse aquí todos los procedimientos conocidos de la técnica anterior, tales como, por ejemplo, el procedimiento de mezcla de prepolímero, el procedimiento con acetona o el procedimiento de dispersión en estado fundido. Se usa preferentemente el procedimiento con acetona. Para la preparación mediante el procedimiento con acetona, todos o algunos de los constituyentes A2) a A4) y el componente de poliisocianato A1) normalmente se introducen inicialmente para la preparación de un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato y opcionalmente se diluye con el disolvente que es miscible con agua, pero inerte con los grupos isocianato, y se calienta a temperaturas en el intervalo de 50 a 120 °C. Para acelerar la reacción de adición de isocianato pueden emplearse los catalizadores conocidos en la química del poliuretano.

25 Los disolventes adecuados son los disolventes ceto-funcionales alifáticos convencionales tales como acetona, 2-butanona, que pueden añadirse no solo al comienzo de la preparación sino, si se desea, pueden añadirse también parcialmente posteriormente. Se da preferencia a acetona y 2-butanona.

30 Pueden emplearse adicionalmente otros disolventes tales como xileno, tolueno, ciclohexano, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, disolventes que contienen unidades éter o éster, y retirarse por destilación en su totalidad o en parte o, en el caso de la N-metilpirrolidona o la N-etilpirrolidona estas permanecen completamente en la dispersión. Sin embargo, no se usan preferentemente otros disolventes aparte de los disolventes ceto-funcionales alifáticos convencionales.

Cualquier constituyente de A1) a A4) que no se haya añadido al comienzo de la reacción se introduce posteriormente.

35 En la preparación del prepolímero de poliuretano de A1) a A4), la relación molar de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato es de 1,05 a 3,5, preferentemente de 1,2 a 3,0, particularmente preferentemente de 1,3 a 2,5.

40 La conversión de los componentes A1) a A4) en el prepolímero puede realizarse en parte o en su totalidad, aunque preferentemente en su totalidad. De esta manera, los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres se obtienen en el estado sólido o en solución.

En la etapa de neutralización para la conversión parcial o completa de grupos potencialmente aniónicos en grupos aniónicos, se emplean bases, tales como aminas terciarias, por ejemplo trialkilaminas que tienen de 1 a 12 átomos de C, preferentemente de 1 a 6 átomos de C, particularmente preferentemente de 2 a 3 átomos de C en cada radical alquilo o bases de metal alcalino, tales como los hidróxidos correspondientes.

45 Son ejemplos de las mismas trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, tripropilamina, N-metilmorfolina, metildiisopropilamina, etildiisopropilamina y diisopropiletilamina. Los radicales alquilo pueden llevar, por ejemplo, también grupos hidroxilo, como en el caso de dialquilmonoalcanolaminas, alquildialcanolaminas y trialcanolaminas. Los neutralizadores que pueden emplearse, si se desea, son también bases inorgánicas, tales como una solución acuosa de amoníaco o hidróxido sódico o hidróxido potásico.

50 Se da preferencia al amoníaco, trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropiletilamina, así como hidróxido sódico e hidróxido potásico, particularmente preferentemente hidróxido sódico e hidróxido potásico.

La cantidad molar de las bases es del 50 al 125 % en moles, preferentemente entre el 70 y el 100 % en moles de la cantidad molar de los grupos ácido que se van a neutralizar. La neutralización puede realizarse también

simultáneamente con la dispersión si el agua de dispersión ya comprende el neutralizador.

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

5 En la prolongación de cadena en la etapa B, se hacen reaccionar los componentes con funcionalidad NH<sub>2</sub>- y/o NH en parte o en su totalidad con los grupos isocianato restantes del prepolímero. La prolongación/terminación de cadena se realiza preferentemente antes de la dispersión en agua.

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

15 Si la prolongación de cadena parcial o completa se realiza usando agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos correspondientes a la definición B2) que contienen grupos NH<sub>2</sub> o NH, la prolongación de cadena de los prepolímeros se realiza preferentemente antes de la dispersión.

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

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

25 La dispersión se realiza preferentemente después de la prolongación de cadena. Para ello, el polímero de poliuretano con cadena prolongada y disuelto se introduce ya sea en el agua de dispersión, opcionalmente con alta cizalladura, tal como por ejemplo, agitación vigorosa o, a la inversa, el agua de dispersión se agita dentro de las soluciones de polímero de poliuretano con cadena prolongada. El agua se añade preferentemente al polímero de poliuretano de cadena prolongada disuelto.

El disolvente aún presente en las dispersiones después de la etapa de dispersión normalmente se retira posteriormente por destilación. La retirada durante la dispersión es análogamente posible.

El contenido residual de disolventes orgánicos en las dispersiones de poliuretano típicamente es menor del 1,0 % en peso, basado en toda la dispersión.

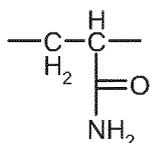
30 El pH de las dispersiones de poliuretano típicamente es menor de 9,0, preferentemente menor de 8,5, particularmente preferentemente menor de 8,0 y muy particularmente preferentemente de 6,0 a 7,5.

El contenido de sólidos de las dispersiones de poliuretano es del 40 al 70 % en peso, preferentemente del 50 al 65 % en peso, particularmente preferentemente del 55 al 65 % en peso.

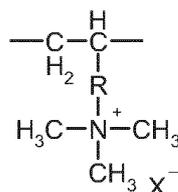
35 Las dispersiones pueden comprender, adicionalmente, coagulantes aparte del poliuretano hidrofiliado aniónicamente.

40 Dichos coagulantes que pueden emplearse en todos los compuestos orgánicos que contienen al menos 2 grupos catiónicos, preferentemente todos los floculantes catiónicos conocidos y precipitantes de la técnica anterior, tales como homopolímeros o copolímeros catiónicos de sales de poli[2-(N,N,N-trimetilamino)etil acrilato], de polietilenimina, de poli[N-(dimetilamino-metil)acrilamida], de acrilamidas sustituidas, de metacrilamidas sustituidas, de N-vinilformamida, de N-vinilacetamida, de N-vinilimidazol, de 2-vinilpiridina o de 4-vinilpiridina.

Los coagulantes adicionales preferidos son copolímeros catiónicos de acrilamida que contienen unidades estructurales de la fórmula general (2), particularmente preferentemente copolímeros catiónicos de acrilamida que contienen unidades estructurales de la fórmula (1) y aquellos de la fórmula general (2):



fórmula (1)



fórmula (2)

45

donde

R es C=O, -COO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- o -COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- y

X es un ión haluro, preferentemente cloruro.

El coagulante catiónico empleado es particularmente preferentemente un polímero de este tipo que tiene un peso molecular promedio en número de 500.000 a 50.000.000 g/mol.

5 Los coagulantes de este tipo se comercializan, por ejemplo con el nombre comercial Praestol® (Degussa Stockhausen, Krefeld, DE) como floculantes para lodos de agua residuales. Son coagulantes preferidos del tipo Praestol® los siguientes: Praestol® K111L, K122L, K133L, BC 270L, K 144L, K 166L, BC 55L, 185K, 187K, 190K, K222L, K232L, K233L, K234L, K255L, K332L, K 333L, K 334L, E 125, E 150 y mezclas de los mismos. Los coagulantes muy particularmente preferidos son Praestol® 185K, 187K y 190K y mezclas de los mismos.

10 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención la espuma mecánica de poliuretano tiene una viscosidad de  $\geq 5$  Pa.s (20 °C) a  $\leq 50$  Pa.s (20 °C) antes del contacto con el sustrato textil. Un intervalo preferido es  $\geq 10$  Pa.s (20 °C) a  $\leq 40$  Pa.s (20 °C). La viscosidad puede determinarse usando un viscosímetro de cono-placa de acuerdo con DIN 53019 a una tasa de cizalladura de  $40 \text{ s}^{-1}$ .

15 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención la presión reducida aplicada a al menos una parte del segundo lado del sustrato textil opuesto al primer lado que se ha puesto contacto con la espuma mecánica de poliuretano es de 1 mbar a  $\leq 800$  mbar. Preferentemente, esta presión es  $\geq 10$  mbar a  $\leq 700$  mbar y más preferido  $\geq 50$  mbar a  $\leq 500$  mbar. La elección de la presión específica depende de la densidad y la viscosidad de la espuma mecánica dispersable y del espesor deseado de la espuma mecánica de poliuretano después de la solidificación.

20 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la solidificación de la espuma mecánica de poliuretano con la que se ha puesto en contacto el sustrato textil se efectúa por calentamiento a una temperatura en el intervalo de  $\geq 60$  °C a  $\leq 180$  °C. Un intervalo de temperatura preferido es  $\geq 80$  °C a  $\leq 120$  °C.

En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención la espuma mecánica de poliuretano se aplica a al menos una parte del primer lado del sustrato textil con un espesor de película húmeda de  $\geq 10 \mu\text{m}$  a  $\leq 3000 \mu\text{m}$ . Los espesores de película húmeda preferidos son  $\geq 10 \mu\text{m}$  a  $\leq 2000 \mu\text{m}$ , más preferido  $\geq 10 \mu\text{m}$  a  $\leq 1000 \mu\text{m}$ .

25 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención el procedimiento comprende, además, la etapa de poner en contacto el sustrato textil con una solución de sal antes de poner en contacto al menos una parte del primer lado del sustrato textil con la espuma mecánica de poliuretano dispersable. La sal en la solución puede ser una sal orgánica o inorgánica. Son ejemplos de sales orgánicas sales onio orgánicas de uno o más elementos del quinto grupo principal de la tabla periódica de los elementos.

30 La solución de sal puede comprender también celulosa modificada tal como metilcelulosa, etilcelulosa, propilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa y/o carboxipropilcelulosa.

La concentración de la sal en la solución de sal puede estar, por ejemplo, en un intervalo de  $\geq 10$  ppm en peso a  $\leq 10$  % en peso, basado en el peso total de la solución de sal.

35 Preferentemente, la sal onio orgánica se selecciona del grupo que consiste en sales de amonio terciarias, sales de amonio cuaternarias, sales de fosfonio terciarias y sales de fosfonio cuaternarias. En este sentido, las sales terciarias deben entenderse como aminas terciarias o fosfinas que se han protonado.

40 Más preferentemente, la sal onio orgánica se selecciona del grupo que consiste en sales de (cloro-hidroxi)alquiltrialquilamonio, sales de trialquil[(trialcoxisilil)alquil]amonio, sales de trialquilalcoxil amonio, sale de trialquilamonio epihidrinamina, sales monoamonio de N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxi)alquilalquilendiaminay sales diamonio de N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxi)alquilalquilendiamina. Las sales preferidas de estos tipos son cloruro de (3-cloro-2-hidroxi)propiltrimetilamonio (CHPTAC), cloruro de dimetiloctadecil[3-(trimetoxisilil)propil]amonio, nitro de dimetil octadecil hidroxietil amonio, sales de N,N,N-trimetilamonio epihidrinamina, sales de N,N,N-trietilamonio epihidrinamonio, sales monoamonio de N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxipentil)etilendiamina y sales diamonio de N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxipentil)etilendiamina.

45 Se seleccionan ejemplos para las sales inorgánicas del grupo que consiste en sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo. La sal inorgánica es particularmente preferentemente una sal selecciona del grupo que consiste en haluros de metal alcalino, nitratos de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, sulfatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, hidrogenocarbonatos de metal alcalino, haluros de metal alcalinotérreo, fosfatos de metal alcalinotérreo, nitratos de metal alcalinotérreo, sulfatos de metal alcalinotérreo, carbonatos de metal alcalinotérreo e hidrogenocarbonatos de metal alcalinotérreo. La sal inorgánica es muy particularmente preferentemente cloruro sódico, cloruro potásico, sulfato sódico, carbonato sódico, sulfato potásico, carbonato potásico, hidrogenocarbonato sódico, hidrogenocarbonato potásico, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, cloruro cálcico o sulfato cálcico. La sal inorgánica es aún más preferentemente cloruro de calcio o cloruro de magnesio.

Otro aspecto de la presente invención es un material textil revestido obtenible por un procedimiento de acuerdo con la presente invención. En una realización el material textil revestido es cuero sintético.

La presente invención se describirá adicionalmente con referencia a la siguiente figura, sin desear quedar limitado de ninguna manera.

5 La FIG. 1 muestra esquemáticamente un procedimiento de acuerdo con la invención.

Con referencia a la FIG. 1, se muestra esquemáticamente un procedimiento de acuerdo con la invención. El lado superior de un sustrato textil 1 se pone en contacto con una espuma 2 mecánica de poliuretano líquida que se almacena en un recipiente 3 de almacenamiento. El sustrato textil 1 se mueve en la dirección indicada por la flecha, permitiendo de esta manera una producción continua, por ejemplo en un procedimiento de tipo rollo a rollo. La espuma mecánica de poliuretano forma una capa 4 sobre el sustrato textil 1. Adicionalmente, el sustrato textil 1 se hace pasar sobre una cámara 5 de vacío. Eso permite aplicar una presión reducida al lado inferior del sustrato textil 1. Mediante la acción de la presión reducida, la capa de la espuma 4 mecánica de poliuretano líquida se aspira, al menos parcialmente, hacia abajo, dentro del sustrato textil 1. Se deja entonces que la espuma mecánica de poliuretano se endurezca, por ejemplo por acción térmica o química (no mostrada). Como ya se ha mencionado, también es posible poner en contacto el sustrato textil con una solución de sal antes de la aplicación de la espuma 2 mecánica de poliuretano (no mostrado).

10

15

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de materiales textiles revestidos, que comprende las etapas de:
- proporcionar un sustrato textil que tiene un primer lado y un segundo lado opuesto al primer lado;
  - poner en contacto al menos una parte del primer lado del sustrato textil con una espuma mecánica de poliuretano dispersable;
  - aplicar una presión reducida a al menos una parte del segundo lado del sustrato textil, opuesto al primer lado que se ha puesto en contacto con la espuma mecánica de poliuretano; y
  - solidificar la espuma mecánica de poliuretano con la que se ha puesto en contacto el sustrato textil,
- en el que la espuma mecánica de poliuretano comprende al menos un poliuretano seleccionado del grupo que comprende poliuretano hidrofiliado catiónico, poliuretano hidrofiliado aniónico y poliuretano hidrofiliado no iónico.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato textil empleado es un material textil tejido, un material textil tricotado o un no tejido basado en fibras naturales y/o sintéticas.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la espuma mecánica de poliuretano comprende un poliuretano hidrofiliado aniónico y/o no iónico que se obtiene mediante
- A) la preparación de prepolímeros con funcionalidad isocianato a partir de
    - A1) poliisocianatos orgánicos
    - A2) polioles poliméricos que tienen pesos moleculares promedio en número de  $\geq 400$  g/mol a  $\leq 8000$  g/mol, y funcionalidades OH de  $\geq 1,5$  a  $\leq 6$ , y
    - A3) opcionalmente, compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen pesos moleculares de  $\geq 32$  a  $\leq 400$  g/mol y
    - A4) opcionalmente, agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos y/u opcionalmente no iónicos, reactivos con isocianato,
  - B) reacción posterior de todos o algunos de los grupos NCO libres de los mismos
    - B1) opcionalmente con compuestos con funcionalidad amino que tienen pesos moleculares de  $\geq 32$  a  $\leq 400$  g/mol y/o
    - B2) agentes de hidrofiliación aniónicos o potencialmente aniónicos preferentemente con funcionalidad amino, reactivos con isocianato,
- con prolongación de cadena y dispersión de los prepolímeros resultantes en agua antes, durante o después de la etapa B), donde cualquier grupo potencialmente iónico presente se convierte en la forma iónica por reacción parcial o completa con un neutralizador.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la espuma mecánica de poliuretano tiene una viscosidad de  $\geq 0,1$  Pa.s (20 °C) a  $\leq 5$  Pa.s (20 °C) determinada de acuerdo con DIN 53019 antes del contacto con el sustrato textil.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la presión reducida aplicada a al menos una parte del segundo lado del sustrato textil, opuesto al primer lado que se ha puesto en contacto con la espuma mecánica de poliuretano, es de  $\geq 1$  mbar a  $\leq 800$  mbar.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solidificación de la espuma mecánica de poliuretano con la que se ha puesto en contacto el sustrato textil se efectúa por calentamiento a una temperatura en el intervalo de  $\geq 60$  °C a  $\leq 180$  °C.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la espuma mecánica de poliuretano se aplica a al menos una parte del primer lado del sustrato textil con un espesor de película húmeda de  $\geq 10$   $\mu$ m a  $\leq 3000$   $\mu$ m.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de poner en contacto el sustrato textil con una solución de sal antes de poner en contacto al menos una parte del primer lado del sustrato textil con la espuma mecánica de poliuretano dispersable.
9. Un material textil revestido obtenible por un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8.
10. El material textil revestido de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el material textil revestido es cuero sintético.

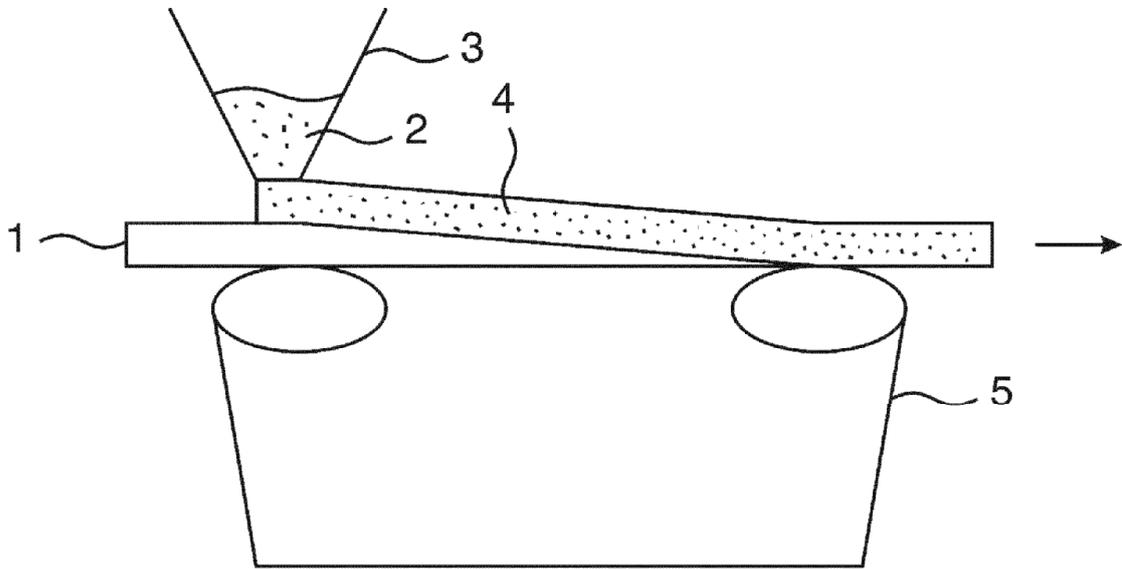


FIG. 1