

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 126**

51 Int. Cl.:

C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01)
C03C 25/10 (2008.01)
D06M 15/568 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2015** **E 15157971 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018** **EP 3064519**

54 Título: **Dispersión acuosa de poliuretano-urea que contiene grupos ácidos libres**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.06.2019

73 Titular/es:
COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
GRABLOWITZ, HANS GEORG;
FELLER, THOMAS;
KREUTER, MARTIN;
JANSSEN, PETRA y
GIPPERICH, INGO

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 716 126 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

Dispersión acuosa de poliuretano-urea que contiene grupos ácidos libres.

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano-urea con componentes estructurales específicos, a procedimientos de su preparación, a su uso como agentes de recubrimiento sobre fibras, así como al uso de fibras recubiertas en un material composite.

Los agentes de recubrimiento que se basan en poliuretano-ureas desempeñan un papel importante debido a sus propiedades sobresalientes como, por ejemplo, la alta resistencia a los rasguños y la flexibilidad en frío. Debido a las crecientes prescripciones ecológicas y otras prescripciones legales, las poliuretano-ureas acuosas sin disolventes adquieren particular importancia. Los recubrimientos a base de dispersiones de poliuretano-urea se utilizan en una variedad de aplicaciones tales como, por ejemplo, recubrimientos textiles, pintura de plásticos y pintura automotriz y en el campo de la electrónica.

El uso de dispersiones de poliuretano-urea para fabricar aprestos de fibra de vidrio también se conoce, por ejemplo, por las publicaciones DE 199 14 885 A1 o EP 2 209 828 A1. Tales aprestos sirven esencialmente para prevenir la abrasión entre las fibras de vidrio durante su proceso de fabricación. Además, las fibras de vidrio que están recubiertas con una capa de apresto también presentan una resistencia y fluidez mejoradas. Por lo tanto, se ponen requisitos para la poliuretano-urea contenida en las dispersiones con respecto a una buena adhesión e interacción con la fibra de vidrio.

Si tales fibras de vidrio se usan para reforzar plásticos (materiales composite reforzados con fibra), el apresto también tiene que garantizar, además, una buena compatibilidad con el plástico (material de matriz) para que actúe como una capa mediadora entre la fibra de vidrio y el material de matriz. Una buena conexión tanto con el material de la matriz, como también con la fibra de vidrio conduce a buenas propiedades mecánicas en el sentido de reforzar el material de la matriz (por ejemplo, aumentando la resistencia a la tracción transversal o la resistencia al corte por compresión).

Muchos materiales de este tipo se basan en resinas epóxicas. Por lo tanto, principalmente, también se conocen formulaciones de apresto a base de resinas epóxicas acuosas, ya que se supone que por medio de estas puede lograrse una buena compatibilidad entre el apresto y el material de matriz (véase, por ejemplo, las publicaciones EP 0 293 647 A o EP 0 741 979 A). Sin embargo, el uso de resinas epóxicas para el recubrimiento de fibras no es posible para todas las aplicaciones debido a razones de salud y no se excluye que las fibras recubiertas con resinas epóxicas no sean estables durante el almacenamiento debido a la alta reactividad del grupo epoxi. Por lo tanto, existe un interés fundamental en formulaciones alternativas de aprestos.

La publicación DE 199 14 885 A1 describe dispersiones de poliuretano-urea que presentan grupos isocianato bloqueados con dimetilpirazol y pueden usarse como apresto de fibras de vidrio. La desventaja de las dispersiones acuosas de poliuretano-urea bloqueada es la circunstancia de que en caso de secado forzado habitual de las fibras tiene lugar un desbloqueo parcial y que el agente de bloqueo en general se presenta en forma libre después de la disociación, lo cual puede conducir al empeoramiento (por ejemplo, decoloración) de propiedades de las fibras.

Por la publicación EP 2 209 828 A1 se conocen composiciones de apresto a base de dispersiones acuosas de poliuretano-urea las cuales contienen componentes estructurales especiales. Sin embargo, fundamentalmente es deseable una optimización de las propiedades de refuerzo.

A partir de este estado de la técnica, el objetivo fundamental de la presente invención es suministrar una dispersión acuosa de poliuretano-urea que remedie al menos una de, preferentemente todas, las desventajas mencionadas anteriormente del estado de la técnica. Principalmente, el objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar una dispersión acuosa de poliuretano-urea que, en calidad de formulación de apresto, proporcione una buena compatibilidad, de preferencia una mejor compatibilidad de las fibras y el material de matriz. De esta manera, debe suministrarse principalmente una formulación de apresto por medio de la cual se obtengan materiales composite con buenas, preferentemente mejores, propiedades mecánicas como, por ejemplo, buenas resistencias a la tracción transversal. En este caso, principalmente, las propiedades mismas de las fibras no deben modificarse; por ejemplo, su color.

Estos objetivos se han logrado proporcionando la dispersión acuosa de poliuretano-urea según la invención, mediante su uso, mediante las fibras según la invención, así como mediante el procedimiento de su preparación y el material composite según la invención tal como se describen más detalladamente en lo sucesivo.

Dispersión

Es objeto de la presente invención una dispersión acuosa de poliuretano-urea donde la poliuretano-urea comprenda al menos los siguientes componentes como componentes estructurales:

A) al menos un compuesto de poliisocianato con una funcionalidad de ≤ 2 ,

B) al menos un poliol,

C) al menos un componente estructural que se diferencia de los componentes B), D) y, si está presente, del componente E) y el cual presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato y al menos un grupo -COOH, y

5 D) al menos un agente de hidrofiliación no iónico que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, así como

E) opcionalmente al menos un compuesto monofuncional, reactivo frente a grupos isocianato que es diferente de C) y D) y el cual no presenta grupos insaturados o grupos epoxi,

caracterizado porque,

10 la poliuretano-urea presenta un contenido de grupos -COOH de 0,75 a 7,50 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco y 0 a 35 % de estos grupos -COOH están neutralizados y

porque 5 a 50 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con un componente monofuncional, en cuyo caso el componente mono funcional se selecciona del grupo compuesto por uno de los componentes C), D), E) y la suma de cualquier mezcla de los componentes C), D) y E) con la condición de que cuando el componente C) y el componente D) no son monofuncionales, el componente E) se encuentra presente obligatoriamente como componente estructural.

En el contexto de la presente invención, el término "poliuretano-urea" se usa de manera exclusiva. El experto en la materia sabe que un poliuretano presenta grupos urea adicionales si al menos uno de los componentes estructurales es una amina. Según la invención, por lo tanto, bajo el término caben tanto los poliuretanos, como también las poliuretano-ureas, dependiendo de los componentes estructurales usados.

Las referencias a "que comprende", "que contiene" etc., significan preferiblemente "que esencialmente se compone de" y de manera muy particularmente preferida "que se compone de".

Según la invención, la dispersión acuosa de poliuretano-urea comprende una poliuretano-urea con al menos los componentes A), B), C), D) y opcionalmente E) en calidad de componentes estructurales. En tal caso, los componentes A) a E) se diferencian respectivamente entre sí. Si el componente C) y D) no son un compuesto monofuncional, reactivo frente a grupos isocianato, el componente E) se encuentra presente obligatoriamente como componente estructural. Esto significa que la poliuretano-urea de la dispersión de poliuretano-urea según la invención siempre presenta al menos un compuesto monofuncional en calidad de componente estructural, de modo que el grado de terminación de cadena definido según la invención se lleva a cabo de 5 a 50% molar. En esta conexión, "monofuncional" significa que el componente presenta sólo un grupo funcional que es reactivo frente a grupos isocianato. Este componente monofuncional que causa el grado de terminación de cadena también puede seleccionarse de la suma de los componentes C) y D), C) y E), D) y E), así como C), D) y E). Con respecto a esto, se hacen referencias individualizadas y simplificadas solamente a los "componentes monofuncionales", en cuyo caso se encuentra comprendida cada una de las configuraciones antes mencionadas.

35 La poliuretano-urea de la dispersión según la invención presenta un contenido de grupos -COOH de 0,75 a 7,50 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco. La poliuretano-urea presenta preferiblemente un contenido de grupos -COOH de 1,00 a 5,00 % en peso, de modo particularmente preferido 1,25 a 3,00 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco.

40 La determinación del contenido de grupos -COOH en la poliuretano-urea es conocida por el experto en la materia. El experto selecciona preferiblemente el componente estructural C) de modo que se efectúe una conversión cuantitativa del componente C) en la poliuretano-urea (el % en peso teórico de los grupos -COOH en el componente C) empleado corresponde, dependiendo de la cantidad del componente C) empleado, al % en peso resultante de los grupos -COOH en la poliuretano-urea). Igualmente, el experto en la materia también puede determinar el % en peso de los grupos -COOH en el poliuretano-urea con posterioridad. Esto puede efectuarse preferiblemente mediante una titulación o mediante mediciones de RMN-¹H de una manera conocida por el experto en la materia.

Según la invención, 0 a 35 % de estos grupos -COOH están neutralizados. Por lo tanto, según la invención, se trata de una dispersión de poliuretano-urea que comprende una poliuretano-urea que esencialmente no presenta una modificación aniónica. En el contexto de la presente invención, por esto se entiende que las poliuretano-ureas que van a emplearse según la invención no contienen esencialmente grupos carboxilo neutralizados, en cuyo caso, a lo sumo, están neutralizados 0 a 35 %, de modo particularmente preferido 0 a 10 %, de modo muy particularmente preferido 0 a 2 % de los grupos ácidos. Por lo tanto, el poliuretano-urea es preferiblemente no iónico; es decir, no comprende un componente estructural que contenga un grupo iónico. Tales grupos iónicos también pueden ser, además de los grupos carboxilo mencionados, principalmente grupos sulfonato, carboxilato, fosfato y fosfonato.

55 Se ha demostrado que a partir de las dispersiones de poliuretano-urea según la invención pueden prepararse formulaciones estables de apresto. Estas contienen normalmente aditivos catiónicos de modo que es ventajoso

neutralizar los grupos -COOH tan poco como sea posible. Al mismo tiempo, se ha demostrado que mediante el grado de neutralización definido según la invención pueden obtenerse materiales composite que son particularmente estables.

5 0 a 35 %, preferiblemente 0 a 25 %, de modo particularmente preferido 0 a 10 %, de modo muy particularmente preferido 0 a 5 %, de modo principalmente preferido 0 a 2,5 % y del modo más preferido 0% de los grupos -COOH de la poliuretano-urea están neutralizados. El grado de neutralización se define como la proporción de los grupos -COOH a los grupos -COOH neutralizados con una base. Por lo tanto, el poliuretano-urea según la invención presenta grupos urea libres. Por lo tanto, la dispersión de poliuretano según la invención presenta preferiblemente un valor de pH a 25 °C de menos de 7, de modo particularmente preferido de menos de 6 y de modo principalmente preferido de 3 a 5,8.

10 De acuerdo con la invención, 5 a 50 % molar de los grupos isocianato del componente A) reaccionan con un componente monofuncional, en cuyo caso el componente monofuncional se selecciona del grupo compuesto por uno de los componentes C), D), E) y de la suma de una mezcla cualquiera de los componentes C), D) y E) con la condición de que si ninguno del componente C) y el componente D) es monofuncional, el componente E) se encuentra presente de manera obligatoria en calidad de componente estructural. Por lo tanto, 5 a 50 % molar de los grupos isocianato empleados del componente A) se termina por medio de un terminador de cadena, es decir de un compuesto que presenta solamente una función reactiva frente a grupos isocianato.

15 El grado de terminación de cadena indicado describe la proporción molar porcentual de todos los compuestos que reaccionan de una manera monofuncional con los grupos isocianato en las condiciones de reacción dadas y se seleccionan del grupo compuesto por los componentes C), D), E) y mezclas cualesquiera de estos componentes, como se han descrito antes, con los grupos isocianato del componente A).

20 Preferiblemente, 20 a 48 % molar, de modo particularmente preferido 22 a 45 % molar, de modo muy particularmente preferido 25 a 40 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con el componente monofuncional especial. Se ha demostrado que el efecto de la fracción de cadenas de poliuretano-urea de la presente invención que han sido terminadas por medio de compuestos monofuncionales en este campo definido conduce a que la masa molar de la poliuretano-urea se mantenga baja de modo que la viscosidad de la dispersión de poliuretano-urea es óptima para el empleo en sistemas de recubrimiento. Principalmente se ha demostrado que la masa molecular y, por lo tanto, la solubilidad y la viscosidad de la masa fundida de las poliuretano-ureas resultantes son óptimas, gracias a este grado de terminación de cadena, para el empleo en o como formulación de apresto, principalmente para aprestos de fibras de vidrio.

25 En una forma preferida de realización de la presente invención, el poliuretano-urea de la dispersión de poliuretano-urea según la invención presenta un contenido de grupos -COOH de 0,75- 7,50 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco, donde 0 a 10 % de los grupos -COOH de la poliuretano-urea están neutralizados y 20 a 48 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con al menos uno de los componentes mono funcionales definidos. En esta forma de realización se prefiere, además, que 0 a 2 %, de modo particularmente preferido 0 % de los grupos -COOH estén neutralizados.

30 En otra forma preferida de realización de la presente invención, la poliuretano-urea de la dispersión de poliuretano-urea según la invención presenta un contenido de grupos -COOH de 0,75- 7,50 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco, donde 0 a 10 % de los grupos -COOH de la poliuretano-urea están neutralizados y 22 a 45 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con al menos uno de los componentes monofuncionales definidos. En esta forma de realización se prefiere, además, que 0 a 2 %, de modo particularmente preferido 0 % de los grupos -COOH estén neutralizados.

35 En otra forma preferida de realización de la presente invención, la poliuretano-urea de la dispersión de poliuretano-urea según la invención presenta un contenido de grupos -COOH de 0,75- 7,50 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco, donde 0 a 10 % de los grupos -COOH de la poliuretano-urea están neutralizados y 25 a 40 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con al menos uno de los componentes monofuncionales definidos. En esta forma de realización se prefiere, además, que en 0 a 2 %, de modo particularmente preferido 0 % de los grupos -COOH estén neutralizados.

40 En una forma igualmente preferida de realización de la presente invención, la poliuretano-urea de la dispersión de poliuretano-urea según la invención presenta un contenido de grupos -COOH de 1,00 - 5,00 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco, donde 0 a 10 % de los grupos -COOH de la poliuretano-urea están neutralizados y 20 a 48 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con al menos uno de los componentes monofuncionales definidos. En esta forma de realización se prefiere, además, que 0 a 2 %, de modo particularmente preferido 0 % de los grupos -COOH estén neutralizados.

45 En una forma igualmente preferida de realización de la presente invención, la poliuretano-urea de la dispersión de poliuretano-urea según la invención presenta un contenido de grupos -COOH de 1,00 - 5,00 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco, donde 0 a 10 % de los grupos -COOH de la poliuretano-urea están neutralizados y 22 a 45 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con al menos

uno de los componentes monofuncionales definidos En esta forma de realización se prefiere, además, que 0 a 2 %, de modo particularmente preferido 0 % de los grupos -COOH estén neutralizados.

5 En una forma igualmente preferida de realización de la presente invención, la poliuretano-urea de la dispersión de poliuretano-urea según la invención presenta un contenido de grupos -COOH de 1,00 - 5,00 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco, donde 0 a 10 % de los grupos -COOH de la poliuretano-urea están neutralizados y 25 a 40 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con al menos uno de los componentes monofuncionales definidos. En esta forma de realización se prefiere, además, que 0 a 2 %, de modo particularmente preferido 0 % de los grupos -COOH estén neutralizados.

10 En una forma igualmente preferida de realización de la presente invención, la poliuretano-urea de la dispersión de poliuretano-urea según la invención presenta un contenido de grupos -COOH de 1,25 - 3,00 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco, donde 0 a 10 % de los grupos -COOH de la poliuretano-urea están neutralizados y 20 a 48 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con al menos uno de los componentes monofuncionales definidos. En esta forma de realización se prefiere, además, que 0 a 2 %, de modo particularmente preferido 0 % de los grupos -COOH estén neutralizados.

15 En una forma igualmente preferida de realización de la presente invención, la poliuretano-urea de la dispersión de poliuretano-urea según la invención presenta un contenido de grupos -COOH de 1,25 - 3,00 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco, donde 0 a 10 % de los grupos -COOH de la poliuretano-urea están neutralizados y 22 a 45 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con al menos uno de los componentes monofuncionales definidos. En esta forma de realización se prefiere, además, que 0 a 2 %, de modo particularmente preferido 0 % de los grupos -COOH estén neutralizados.

20 En una forma igualmente preferida de realización de la presente invención, la poliuretano-urea de la dispersión de poliuretano-urea según la invención presenta un contenido de grupos -COOH de 1,25 - 3,00 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco, donde 0 a 10 % de los grupos -COOH de la poliuretano-urea están neutralizados y 25 a 40 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con al menos uno de los componentes monofuncionales definidos. En esta forma de realización se prefiere, además, que 0 a 2 %, de modo particularmente preferido 0 % de los grupos -COOH estén neutralizados.

25 Se ha demostrado que mediante la combinación especial del contenido de grupos -COOH, de su grado de neutralización, así como del grado de terminación de cadena se obtienen dispersiones de poliuretano-urea que presentan, por una parte, una buena capacidad de tratamiento, por ejemplo, gracias a su viscosidad de materia fundida y solubilidad en el material de matriz que va a tratarse y una buena aptitud como o en la formulación de apresto. Por otra parte, sin embargo, esta combinación especial de propiedades también conduce a una buena compatibilidad de los aprestos con las fibras, principalmente fibras de vidrio, y simultáneamente también con el material de matriz. Por lo tanto, según la invención puede obtenerse un material composite que presente propiedades mecánicas sobresalientes. De modo particularmente preferido, mediante la combinación especial, antes mencionada, del contenido de grupos -COOH, de su grado de neutralización y del grado de terminación de cadena puede obtenerse un material composite con propiedades mecánicas sobre-aditivas en relación con los componentes estructurales individuales, principalmente en relación con la resistencia a la tracción transversal (efecto sinérgico). Esto significa que la resistencia a la tracción transversal resultante del material composite es en total mejor que lo que se esperaría con base en las características individuales del contenido de grupos -COOH, del grado de neutralización y del grado de terminación de cadena.

30 Los poliisocianatos adecuados del componente A) son los poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos conocidos per se por el experto en la materia, los cuales presentan una funcionalidad ≤ 2 . Poliisocianatos adecuados son, por ejemplo, 1,4-butilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,5-pentimetilendiisocianato, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, los isómeros de bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metano o sus mezclas de cualquier contenido de isómeros, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetan-diisocianato, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianato-metil)benceno (XDI), (S)-alquil-2,6-diisocianato-hexanoatos o (L)-alquil-2,6-diisocianatohexanoatos.

35 El componente A) son preferiblemente poliisocianatos o mezclas de poliisocianato del tipo antes mencionado con grupos isocianato enlazados de modo exclusivamente alifático y/o cicloalifático con una funcionalidad media de 1 a 2, preferiblemente 2.

Particularmente se prefieren isoforondiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) y sus mezclas.

40 Polioles que pueden emplearse como componente B) presentan preferiblemente un peso molecular M_n promedio de 400 a 8000 g/mol, preferiblemente de 400 a 6000 g/mol y de modo particularmente preferido de 400 a 3000 g/mol. Su número de hidroxilo asciende preferentemente a 22 a 400 mg KOH/g, preferiblemente a 30 a 300 mg KOH/g y de modo particularmente preferido a 40 a 250 mg KOH/g. Preferiblemente presentan una funcionalidad OH de 1,5 a 6, preferiblemente de 1,8 a 3 y de modo particularmente preferido de 1,9 a 2,1. Mientras no se indique algo diferente,

los pesos moleculares indicados se miden por medio de cromatografía de permeación en gel frente a una calibración universal.

5 Polioles en el contexto de la presente invención son compuestos de polihidroxi orgánicos, conocidos en la tecnología de lacas de poliuretano como, por ejemplo, los polioles de poliéster habituales, polioles de poliácido, polioles de poliuretano, polioles de policarbonato, polioles de poliéter, polioles de polietercarbonato, polioles de poliéster-poliacrilato, así como polioles de poliuretano-poliacrilato, polioles de poliuretano-poliéster, polioles de poliuretano-poliéter, polioles de poliuretano-policarbonato, polioles de poliéster-policarbonato, resinas de fenol/formaldehído, solos o en mezcla. Se prefieren polioles de poliéster, polioles de poliéter o polioles de policarbonato; particularmente se prefieren polioles de poliéster. Según la invención, particularmente se prefiere el componente B) caracterizado porque es al menos un polioliol de poliéster alifático. Se ha demostrado que la aptitud de la dispersión de poliuretano-urea según la invención en o como formulación de apresto en este caso es particularmente buena ya que puede lograrse tanto una buena compatibilidad con las fibras, principalmente fibras de vidrio, como también con el material de matriz.

15 Como polioles de poliéter pueden mencionarse, por ejemplo, los productos de poliadición de los óxidos de estireno, del óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epíclorhidrina, así como sus productos de adición mixtos y de injerto, y los polioles de poliéter obtenidos mediante condensación de alcoholes polihídricos o mezclas de los mismos y mediante alcoxilación de alcoholes polihídricos, aminas y aminoalcoholes.

20 Poliéteres P) hidroxifuncionales adecuados presentan preferiblemente funcionalidades de OH de 1,8 a 6,0, preferiblemente 2,0 a 4,0, números de OH de 50 a 700, preferiblemente de 100 a 600 mg de KOH/g de sólido y pesos moleculares M_n de 106 a 4 000 g/mol, preferiblemente de 200 a 3500 tal como, por ejemplo, productos de alcoxilación de moléculas iniciadoras hidroxifuncionales como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, sorbitol o mezclas de estos y también de otros compuestos hidroxifuncionales con óxido de propileno u óxido de butileno. Como componente de poliéter B) se prefieren polioles de polióxido de propileno con un peso molecular de 300 a 4000 g/mol. En este caso, los polioles de poliéter particularmente de bajo peso molecular son hidrosolubles a contenidos correspondientemente altos de OH. Sin embargo, particularmente se prefieren polioles hidrosolubles de polióxido de propileno y de polióxido de tetrametileno, así como sus mezclas.

30 Ejemplos bien adecuados de polioles de poliéster son los policondensados, conocidos per se, de di-, y opcionalmente tri- y tetraoles y ácidos di-, y opcionalmente tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los poliácidos carboxílicos libres, también pueden usarse los correspondientes anhídridos de poliácidos carboxílicos o los correspondientes ésteres de poliácidos carboxílicos de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres. Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles como polietilenglicol, además 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol, en cuyo caso se prefieren los tres compuestos mencionados de último. Como polioles que pueden usarse opcionalmente pueden mencionarse aquí, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trietilolbenceno o isocianurato de trishidroxietilo.

40 Como ácidos dicarboxílicos se consideran, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexandicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico y ácido succínico. También son útiles los anhídridos de estos ácidos, en tanto existan. Para los intereses de la presente invención, por consiguiente, los anhídridos están comprendidos por la expresión "ácido". También pueden usarse ácidos monocarboxílicos como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico, siempre y cuando la funcionalidad media del polioliol sea ≥ 2 . Se prefieren ácidos alifáticos saturados o aromáticos como ácido adípico o ácido isoftálico. Como poliácido carboxílico que puede usarse conjuntamente, de manera opcional, en cantidades más pequeñas, pueden mencionarse aquí el ácido trimelítico.

50 Además, también son adecuados aquellos polioles de poliéster que son accesibles por medio de la polimerización de materias primas renovables. A manera de ejemplo, pueden mencionarse aquí el uso de ácido succínico que se obtiene mediante un procedimiento de fermentación como el que se describe, por ejemplo, en las publicaciones DE 10 2008 051727 A1 o DE 10 2007 019184 A1.

Ácidos hidroxicarboxílicos que pueden usarse conjuntamente como reactante en la preparación de un polioliol de poliéster con grupos terminales hidroxilo son, por ejemplo, ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Lactonas útiles son, entre otras, caprolactona, butilolactona y homólogos

55 Se prefieren polioles de poliéster B) a base de butanodiol y/o neopentilglicol y/o hexanodiol y/o etilenglicol y/o dietilenglicol con ácido adípico y/o ácido ftálico y/o ácido isoftálico. Particularmente se prefieren polioles de poliéster B) a base de butanodiol y/o neopentilglicol y/o hexanodiol con ácido adípico y/o ácido isoftálico.

Los polioles de policarbonato que se toman en cuenta pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno con dioles. Como dioles de este tipo se toman en consideración, por ejemplo, etilenglicol, 1,2 y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, pero también dioles modificados con lactona. El componente diol contiene preferiblemente 40 a 100 % en peso de 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, de preferencia aquellos que presentan, además de grupos OH terminales, grupos de éter o de éster, por ejemplo, productos que pueden obtenerse mediante reacción de 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferiblemente 1 a 2 moles de ϵ -caprolactona o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo para dar di- o trihexilenglicol. También pueden emplearse polioles de poliéter-policarbonato.

Se prefieren polioles de policarbonato B) a base de carbonato de dimetilo y hexanodiol y/o butanodiol y/o caprolactona. Muy particularmente se prefieren polioles de policarbonato B) a base de carbonato de dimetilo y hexanodiol y/o caprolactona.

El componente C) es un componente estructural que se diferencia de los componentes B), D) y, si está presente, del componente E) y el cual presenta al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y al menos un grupo -COOH. El componente C) se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por ácidos monohidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos trihidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos monoaminocarboxílicos, ácidos diaminocarboxílicos, ácidos triaminocarboxílicos y mezclas cualesquiera de los mismos.

De modo muy particularmente preferido, el componente C) es uno o varios compuestos que se seleccionan del grupo compuesto por ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido dimetilolacético, ácido dihidroxisuccínico, ácido hidroxipivalico, ácido hidroxiacético, ácido hidroxipropiónico, ácido 6-aminohexanoico, alanina, N-(2-aminoetil)- β -alanina, ácido aminoundecanoico, ácido 8-aminooctanoico, 5-aminopentanoico, ácido 4-amino-butírico, ácido aminobenzoico, ácido 4-aminometilciclohexancarboxílico, ácido 2-aminohexanoico, ácido 4-aminociclohexan-carboxílico, ácido 12-aminododecanoico y ácido 9-aminononacarboxílico.

El componente D) es al menos un agente de hidrofiliación no iónico que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato. En este caso, el término "no iónico" tiene preferiblemente los significados ya mencionados anteriormente. Este componente sirve para la dispersabilidad de la poliuretano-urea en agua el componente D) es preferiblemente un componente monofuncional que contiene polietilenglicol, cuya fracción de polietilenglicol asciende a al menos 50 % en peso y presenta una masa molecular M_n de 1200 g/mol a 3000 g/mol. Como ya se ha descrito anteriormente, en este caso en el cual el componente D) es un compuesto monofuncional, su reacción con un grupo isocianato se cuenta como parte de la terminación de cadena.

Compuestos monofuncionales, hidrofiliantes, no iónicos adecuados en correspondencia con la definición del componente D) son, por ejemplo, éteres de polioxialquileno que contienen solamente un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una fracción de 50 % en peso a 100 % en peso de unidades monoméricas, que se derivan de óxido de etileno, preferiblemente 70 % en peso a 100 % en peso y de modo particularmente preferido 80 % en peso a 100 % en peso, tal como son accesibles de manera conocida per se mediante alcoxilación de las moléculas iniciador as mencionadas en la letra B). Óxidos de alquileno adecuados para la reacción de alcoxilación son principalmente óxido de etileno y óxido de propileno que pueden emplearse en cualquier secuencia o incluso en mezcla durante la reacción de alcoxilación.

La masa molecular M_n de estas unidades monoméricas es de 300 g/mol a 6000 g/mol, preferiblemente 1500 g/mol a 3000 g/mol y de modo particularmente preferido de 2000 g/mol a 3000 g/mol.

Compuestos monofuncionales, hidrofiliantes, no iónicos, adecuados de este tipo son, por ejemplo, alcoxipolietilenglicoles monofuncionales como, por ejemplo, metoxipolietilenglicoles (MPEG Carbowax® 2000 o metoxi PEG-40, intervalo de pesos moleculares de 1800 a 2200, The Dow Chemical Company), éteres monoalquílicos de poliéter mono funcionales como, por ejemplo, LB 25, compuesto a partir de butanol y óxido de etileno, así como óxido de propileno con una masa molecular media M_n de 2250 g/mol de Bayer Material Science; también aquellos compuestos que presentan dos grupos reactivos frente a los grupos NCO (por ejemplo, Ymer 120 N, Perstorp), polieteraminas monofuncionales (Jeffamine® M 1000, proporción molar de PO/EO de 3/19 y M 2070, proporción molar de PO/EO de 10/31, Huntsman Corp.).

Como D) se emplean preferiblemente MPEG Carbowax® 2000, LB 25 o Jeffamine® M 2070. Particularmente se prefieren MPEG Carbowax® 2000 o LB 25.

El componente E) opcional es al menos un compuesto monofuncional, reactivo frente a grupos isocianato, que es diferente de C) y D) y el cual no presenta grupos insaturados o grupos epoxi. En una forma preferida de realización, el componente E) es un componente estructural obligatoriamente presente de la poliuretano-urea. Por el término "monofuncional", en relación con el componente E), se entiende preferiblemente un compuesto que presenta solamente una función reactiva frente a grupos isocianato en las condiciones dadas de reacción.

El componente E) se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por monoaminas, principalmente aminas monosecundarias o monoalcoholes. A manera de ejemplo, aquí pueden mencionarse etanol, n-butanol, etilenglicol-monobutylether, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estarilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina y derivados sustituidos adecuados de esta, amidaminas de aminas diprimarias y ácidos monocarboxílicos, monocetiminas de aminas diprimarias, aminas primarias/terciarias, tales como N,N-dimetil-aminopropilamina. Además, también pueden emplearse compuestos que presentan, además de un grupo amino (primario o secundario), también grupos OH que, sin embargo, no reaccionan en las condiciones de reacción dadas con los grupos isocianato. Ejemplos de estos son aminas secundarias como dietanolamina, etanolamina, 2-(2-aminoetoxi)etanol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol.

El compuesto es preferiblemente éter mono butílico de dietilenglicol y/o dietanolamina.

Si el componente E) contiene grupos amino primarios o secundarios, entonces el componente E) se hace reaccionar preferiblemente con el prepolímero funcional de NCO el cual se obtiene mediante la reacción de al menos los componentes A), B), C) y D) de una manera conocida por el experto en la materia. Si el componente E) contiene exclusivamente grupos OH, entonces la reacción se efectúa preferiblemente de manera directa con el poliisocianato A) durante la preparación del prepolímero funcional de NCO.

Además de los componentes A) a D) antes descritos, y opcionalmente E), la poliuretano-urea de la dispersión según la invención puede presentar otros componentes estructurales corrientes en la química de poliuretano.

De modo particularmente preferido, adicionalmente se emplea un compuesto difuncional, reactivo de NCO para la extensión de cadena. Éste es preferiblemente al menos una poliamina. Las poliaminas empleadas para la extensión de cadena son preferiblemente di- o poliaminas, así como dihidrazidas, por ejemplo, etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, mezclas de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, dietilentriamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina y 4,4-diaminodiclohexilmetano, dimetiletilendiamina, hidrazina, carbohidrazida o dihidrazida de ácido adípico. Se prefieren carbohidrazida y/o hidrazina y/o isoforondiamina (IPDA) y/o etilendiamina. Particularmente se prefieren carbohidrazida y/o isoforondiamina y/o etilendiamina. Muy particularmente se prefiere una mezcla de carbohidrazida e IPDA.

Para la preparación de las dispersiones de poliuretano-urea según la invención pueden usarse todos los procedimientos conocidos del estado de la técnica como, por ejemplo, procedimientos de mezcla de pre-polímero, procedimiento de acetona o procedimiento de dispersión de material fundido. La dispersión de poliuretano-urea se prepara preferiblemente según el procedimiento de acetona.

Para la preparación de la dispersión de poliuretano-urea según el procedimiento de acetona, habitualmente los componentes B), C) D) y opcionalmente E), que no pueden tener grupos amino primarios o secundarios, y el componente poliisocianato A) para la preparación de un prepolímero de poliuretano con funcionalidad isocianato se cargan inicialmente de manera completa o parcial y se diluyen opcionalmente con un disolvente miscible con agua, inerte frente a los grupos isocianato y se calientan 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 de poliuretano. Se prefieren compuestos de metal o-orgánicos como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño.

Disolventes adecuados son los disolventes ceto-funcionales alifáticos habituales como, por ejemplo, acetona, butanona, que no pueden adicionarse al inicio de la preparación, sino opcionalmente en partes incluso más tarde. Se prefieren acetona y butanona.

A continuación, se dosifican los componentes de A)-E) que aún no hayan sido adicionados opcionalmente al inicio de la reacción.

En la preparación del prepolímero de poliuretano, la proporción cuantitativa material de los grupos isocianato a los grupos reactivos con isocianato asciende a 1,0 a 3,5, preferiblemente a 1,1 a 3,0, de modo particularmente preferido a 1,1 a 2,5.

La reacción de los componentes A), B), C), D) y opcionalmente E) para obtener un prepolímero se efectúa parcial o completamente, pero preferiblemente completamente. Se obtienen de esta manera prepolímeros de poliuretano, que contienen grupos isocianato libres, en sustancia o en solución.

A continuación, en otra etapa procedimental, si aún no ha sucedido, o ha sucedido sólo parcialmente, el prepolímero obtenido se disuelve con ayuda de cetonas alifáticas como acetona o butanona.

A continuación, el componente E) opcional y/o componentes NH₂- y/o NH-funcionales opcionalmente posibles, preferiblemente las poliaminas antes descritas, para la extensión de cadena se hacen reaccionar con los grupos isocianato que aún quedan. Esta extensión/terminación de cadena puede realizarse en este caso ya sea en el disolvente antes de la dispersión, durante la dispersión o en agua después de la dispersión. La extensión de cadena

se realiza en un disolvente, preferiblemente en agua, antes de la dispersión. Si se usa agua o disolvente orgánico como agente de dilución, entonces la concentración asciende preferiblemente a 30 a 80 % en peso.

5 Para la preparación de la dispersión de poliuretano-urea, el polímero de poliuretano-urea disuelto se introduce en el agua de dispersión, opcionalmente con un cizallamiento vigoroso como, por ejemplo, agitación vigorosa, o a la inversa, el agua de dispersión se introduce agitando a las soluciones de prepolímero. El agua se adiciona preferiblemente al prepolímero disuelto.

El disolvente todavía contenido en las dispersiones después de la etapa de dispersión se retira después habitualmente mediante destilación. Una eliminación también es posible incluso durante la dispersión.

10 En otra forma de realización, las dispersiones según la invención también pueden prepararse libres de grupos urea si el componente E) opcional no presenta grupos amino primarios o secundarios, pero se cumplen de otra manera todas las características antes detalladas del nivel de terminación de cadena y el contenido de ácido y el nivel de neutralización. En tal caso, la proporción molar de NCO / OH es ≤ 1 y no se efectúa una etapa de extensión de cadena.

15 El contenido de sólidos de la dispersión de poliuretano-poliuria según la invención se encuentra preferiblemente entre 20 a 70 % en peso, preferiblemente 25 a 65 % en peso y de modo particularmente preferido entre 30 a 60 % en peso.

20 De acuerdo con la invención, la dispersión es acuosa. Esto significa preferiblemente que esencialmente no contiene más disolvente orgánico. El contenido residual de disolvente orgánico se encuentra preferiblemente por debajo de 5 % en peso, de modo particularmente preferido por debajo de 3 % en peso y de modo muy particularmente preferido por debajo de 1 % en peso del peso total de la dispersión de poliuretano-urea.

25 El poliuretano-urea de la dispersión según la invención comprende preferiblemente 5 a 40, de modo particularmente preferido 10 a 30 % en peso del componente A), 30 a 85 % en peso, de modo particularmente preferido 40 a 80 % en peso del componente B), 1 a 12 % en peso, de modo particularmente preferido 2 a 10 % en peso del componente C), 5 a 25 % en peso, de modo particularmente preferido 8 a 20 % en peso del componente D) y, si está presente, 1 a 15 % en peso, de modo particularmente preferido 4 a 12 % en peso del componente E), en cuyo caso la suma de los componentes estructurales A) a D) y opcionalmente E) siempre da como resultado 100 % en peso (esto no excluye que el poliuretano-urea comprenda además otros componentes estructurales adicionales; los porcentajes en peso indicados definen solamente las proporciones de los porcentajes en peso de A) a D) y opcionalmente E) entre sí).

30 La dispersión de poliuretano-urea según la invención presenta preferiblemente una viscosidad a 23 °C de 10 a 750, de modo particularmente preferido 20 a 500, de modo muy particularmente preferido de 30 a 450 mPas. La viscosidad se determina preferiblemente por medio de un viscosímetro Haake a una velocidad de cizalla de 45 s⁻¹.

35 La dispersión de poliuretano-urea según la invención presenta preferiblemente un tamaño de partícula medio de 50 a 700 nm, de modo particularmente preferido 60 a 600 nm y de modo muy particularmente preferido de 70 a 500 nm. Los tamaños medios de partícula (MTG) se determinan preferiblemente por medio de dispersión de luz estática (Malvern Instruments, tipo: Zetasizer 1000). En tal caso, se usa agua como disolvente y la medición tienen lugar a 25 °C. Los tamaños medios de partícula son respectivamente el valor D₅₀ de promedio Z.

Uso

40 En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la dispersión acuosa de poliuretano-urea según la invención en todas las configuraciones y formas de realización para la preparación de agentes de recubrimiento. En tal caso, particularmente se prefiere que el agente de recubrimiento sea un apresto de fibra de vidrio.

Agente de recubrimiento

45 En otro aspecto de la presente invención se proporciona un agente acuoso de recubrimiento que contiene al menos una dispersión acuosa de poliuretano-urea según la invención en todas las configuraciones y formas de realización, así como al menos un adyuvante y/o aditivo.

En tal caso, el agente de recubrimiento según la invención también puede contener una mezcla de las dispersiones de poliuretano-urea según la invención.

50 Los adyuvantes o aditivos adecuados para la formulación de aprestos de fibras son conocidos por el experto en la materia. Estos son, por ejemplo, agentes antioxidantes, estabilizantes de UV, agentes de nivelación, biocidas, antiestáticos, agentes de deslizamiento o facilitadores de adhesión.

Como facilitadores de adhesión pueden emplearse los facilitadores de adhesión de silano conocidos tales como 3-aminopropiltrimetoxi- y -trietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-glicidilpropiltrimetoxi-silano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, 3-metacriloxipropiltrietoxisilano o mezclas de estos compuestos.

El facilitador de adhesión se emplea preferiblemente en 0,01 a 1,50 % en peso, de modo particularmente preferido 0,05 a 1,00 % en peso y de modo muy particularmente preferido 0,1 a 0,75 % en peso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento.

5 Además, los agentes de recubrimiento según la invención pueden contener uno o varios agentes de deslizamiento no iónicos y/o iónicos tales como éteres de polialquilenglicol de ácidos grasos o aminas grasas, éteres de polialquilenglicol y ésteres de glicerina de ácidos grasos con 12 a 18 átomos de carbono, polialquilenglicoles, amidas de ácido graso superiores con 12 a 18 átomos de carbono de polialquilenglicoles y/o alquilenaminas, compuestos de nitrógeno cuaternarios, por ejemplo, sales etoxiladas de imidazolio, aceites minerales o ceras. Estos agentes de deslizamiento reducen la abrasión interfilamentos entre las fibras.

10 El medio de deslizamiento se emplea preferiblemente en 0,01 a 1,50 % en peso, de modo particularmente preferido 0,05 a 1,00 % en peso y de modo muy particularmente preferido 0,1 a 0,75 % en peso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento.

15 Los agentes de recubrimiento según la invención también pueden contener uno o varios antiestáticos. A manera de ejemplo pueden mencionarse cloruro de litio, cloruro de amonio, sales de Cr- III, compuestos orgánicos de titanio, sulfatos o sulfonatos de aril-alquilo, sulfonatos de éter de poliglicol arílico o compuestos de nitrógeno cuaternario.

Los aprestos de fibras según la invención también pueden contener, además de las dispersiones según la invención, otros formadores de película acuosos como, por ejemplo, emulsiones epóxicas, dispersiones de poliacrilato, dispersiones de viniloacetato, emulsiones de poliéster, dispersiones de polipropileno, uretano-acrilatos, epoxi-acrilatos, así como dispersiones de poliuretano-urea de alto peso molecular.

20 Igualmente son objeto de la presente invención agentes acuosos de recubrimiento que contienen la dispersión de poliuretano-poliureas según la invención, así como un agente de reticulación seleccionados del grupo de poliisocianatos bloqueados que son dispersables en agua o hidrosolubles.

25 Como agentes de reticulación se usan poliisocianatos bloqueados que se presentan opcionalmente en forma dispersable en agua o hidrosolubles o pueden emplearse como dispersión o solución acuosas. Los poliisocianatos bloqueados presentan una funcionalidad (media) de NCO de 2,0 a 5,0, preferiblemente de 2,3 a 4,5, un contenido de grupos isocianato (no bloqueados y bloqueados) de 5,0 a 27,0 % en peso, preferiblemente de 14,0 a 24,0 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos de 1 % en peso, preferiblemente de menos de 0,5 % en peso. Los grupos isocianato de los poliisocianatos de los poliisocianatos bloqueados dispersables en agua o hidrosolubles se presentan en forma bloqueada en al menos 50 %, preferiblemente en al menos 60 % y de modo particularmente preferido en al menos 70 %. La preparación de los poliisocianatos II) bloqueados dispersables en agua puede efectuarse según procedimientos conocidos del estado de la técnica (por ejemplo, en la publicación DE-A 2 456 469, columna 7-8, ejemplo 1-5 y la publicación DE-A 2 853 937 páginas 21-26, ejemplo 1-9).

30 Los agentes de recubrimiento según la invención presentan preferiblemente una cantidad total de componentes no acuosos de 1 a 10, preferiblemente 2 a 8, de modo particularmente preferido 3 a 5 % en peso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento.

35 La preparación de los agentes de recubrimiento según la invención puede efectuarse según procedimientos conocidos per se. Preferiblemente se carga agua inicialmente en un recipiente de mezcla adecuado y, agitando, se adiciona el aglutinante, el agente de curado y, a continuación, el agente de deslizamiento y opcionalmente otros adyuvantes. Después, se ajusta el valor de pH a 5 - 7 y se adiciona un hidrolizados de un facilitador de adhesión. Después de un tiempo de agitación adicional de 15 minutos, el agente de recubrimiento está listo para uso y puede aplicarse opcionalmente después de adaptar el valor de pH.

Los agentes de recubrimiento, preferiblemente empleados como composiciones de aprestos, pueden aplicarse sobre un sustrato adecuado por medio de procedimientos cualesquiera, por ejemplo, mediante aplicadores de aspersión o de rodillos, y curarse.

45 Los sustratos adecuados son, por ejemplo, plástico, metales y vidrio.

Fibras

50 En otro aspecto de la presente invención, se proporcionan fibras que presentan, al menos en una parte de su superficie, el agente de recubrimiento curado según la invención en todas las configuraciones y formas de realización. En este caso se prefiere que toda la superficie de las fibras se encuentra recubierta con el agente de recubrimiento curado según la invención.

55 Las fibras se seleccionan preferiblemente del grupo compuesto por fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de basalto, fibras plásticas y mezclas cualesquiera de estas fibras. Particularmente se prefieren fibras de vidrio. Para las fibras de vidrio aprestadas son adecuados los tipos de vidrio conocidos, usados en la fabricación de seda de vidrio, tales como vidrio E, A, C, y S según la norma DIN 1259-1, como también los otros productos conocidos de los fabricantes de fibra de vidrio. Entre los tipos de vidrio mencionados para la preparación de fibras de vidrio continuas,

las fibras de vidrio E poseen la mayor importancia para el refuerzo de plásticos debido a que están desprovistas de álcalis, gracias a su resistencia a la tracción y alto módulo de elasticidad.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de fibras según la invención, el cual comprende las etapas:

5 (i) proporcionar al menos una fibra;

(ii) aplicar la composición acuosa de recubrimiento según la invención en todas las configuraciones y formas de realización sobre al menos una parte de una superficie de la al menos una fibra de (i), por lo cual se genera una fibra recubierta al menos parcialmente, y

(iii) curar el recubrimiento de la fibra recubierta al menos parcialmente de (ii).

10 El procedimiento para la preparación, el procedimiento de aplicación del apresto y el tratamiento posterior de las fibras de vidrio son conocidos y se describen, por ejemplo, en K.L. Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, Londres, Nueva York, 1983.

Por el curado de la etapa (iii) se entiende preferiblemente un secado. El curado de la composición de recubrimiento según la invención se efectúa preferiblemente calentando las fibras recubiertas a una temperatura en un intervalo de 15 50 a 180 °C, de modo particularmente preferido 70 a 160 °C y muy particularmente 80 a 150 °C.

Las fibras (monofilamentos), sobre las cuales se ha aplicado el agente de recubrimiento según la invención, pueden unirse para formar una hebra de una gran cantidad de fibras (múltiples filamentos). La hebra puede enrollarse sobre un molde de bobinado que se encuentra dispuesto sobre una pieza de sujeción giratoria. El molde de bobinado puede retirarse de la pinza de sujeción y secarse en un horno a una temperatura de aproximadamente 50 °C a 20 aproximadamente 150 °C durante aproximadamente 10 a 13 horas, en cuyo caso se generan hebras de fibra de vidrio con un residuo secado de la composición de recubrimiento sobre las mismas. La temperatura de secado dependerá de tales variables como el porcentaje de sólidos de la composición de recubrimiento, los componentes de la composición de recubrimiento y el tipo de fibras de vidrio. La composición de recubrimiento proporciona preferiblemente hebras de fibras de vidrio con aproximadamente 0,3 a 2,0 por ciento en peso de la composición de 25 recubrimiento secada sobre la hebra, con respecto al peso total del vidrio y de la composición secada de recubrimiento.

Las hebras pueden transferirse desde el molde de bobinado y combinarse con una gran cantidad de las otras hebras, en cuyo caso se forma un hilo. El hilo puede usarse en forma de fibras continuas, colchas de seda de vidrio tejida o seda de vidrio apilada para reforzar un polímero curable térmicamente por medio de un procedimiento 30 conocido, por ejemplo, mediante un procedimiento de pultrusión para plásticos reforzados.

Material composite

En otro aspecto de la presente invención se proporciona un material composite que comprende al menos una fibra según la invención en todas las configuraciones y formas de realización y un material de matriz.

En tal caso, el material composite se caracteriza preferiblemente por que la al menos una fibra se selecciona del 35 grupo compuesto por fibras de vidrio, fibras de carbón, fibras de basalto, fibras plásticas y mezclas cualesquiera de estas fibras. Particularmente se prefieren fibras de vidrio. Para las fibras de vidrio aprestadas son adecuados tanto los tipos de vidrio conocidos, usados para la fabricación de seda de vidrio, como el vidrio E, A, C, y S según la norma DIN 1259-1, como también los otros productos conocidos per se de los fabricantes de fibras de vidrio. Entre los tipos 40 mencionados de vidrio para la fabricación de fibras de vidrio continuas, las fibras de vidrio E poseen, gracias a que están desprovistas de álcalis y debido a su alta resistencia a la tracción y alto módulo de elasticidad, la mayor importancia para el refuerzo de plásticos.

El material de matriz preferiblemente se selecciona del grupo compuesto por un poliepóxido, un poliéster insaturado, un poliuretano, un polivinil-éster y mezclas cualesquiera de estos polímeros. Particularmente se prefiere un 45 poliepóxido en calidad de material de matriz. Se ha encontrado sorprendentemente que usando la composición de recubrimiento según la invención en o como formulación de apresto se obtiene un material composite con un poliepóxido en calidad de material de matriz, el cual presenta propiedades comparables, de preferencia mejores propiedades que una composición de apresto a base de epóxido. Sin querer vincularse a una teoría, se supone que los grupos -COOH libres de la dispersión de poliuretano-urea según la invención reaccionan con los anillos del epóxido del material de matriz; es decir, estos abren y, por lo tanto, se forman enlaces covalentes entre el apresto y 50 el material de matriz. Esto conduce a propiedades mecánicas sobresalientes, principalmente resistencias a la tracción transversal, del material composite.

De modo particularmente preferido, el material composite según la invención presenta 20 a 90 % en peso, de modo principalmente preferido 30 a 80 % en peso de las fibras con respecto al peso total de las fibras y el material de matriz.

Ejemplos

Materias primas:

Poliéster 170 HN (170 HN): poliol de poliéster a partir de ácido adípico, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol con una masa molecular de 1700 g/mol (BAYER AG, Leverkusen)

- 5 Poliéster PEI 200 H (PEI 200 H): poliéster a partir de ácido adípico, ácido isoftálico y 1,6-hexanodiol con una masa molecular de 2000 g/mol (BAYER AG, Leverkusen)

LB 25: poliéter monohidroxi-funcional de óxido de etileno y óxido de propileno con una fracción en peso de 84% de óxido de etileno y una masa molecular de 2250 g/mol (BAYER AG, Leverkusen)

Desmodur I (IDPI): isoforondiisocianato (BAYER AG, Leverkusen)

- 10 Desmodur H (HDI): hexametilendiisocianato (BAYER AG, Leverkusen)

DMPS: ácido dimetilolpropanoico (DMPS, ALDRICH, DE)

Ácido 6-aminohexanoico (AHS, ALDRICH, DE)

Dietanolamina (DEA, ALDRICH DE)

Isoforondiamina (IPDA, ALDRICH DE)

- 15 Carbohidrazida (CH, ALDRICH DE)

Procedimientos:

La determinación de la viscosidad se efectuó por medio de un viscosímetro Haake a temperatura ambiente (23 °C) y una velocidad de cizalla de 45 s⁻¹.

La determinación de los contenidos de sólidos (FK) se efectuó según norma DIN-EN ISO 3251.

- 20 Los tamaños medios de partícula (MTG) fueron determinados por medio de dispersión de luz estática (Malvern Instruments, tipo: Zetasizer 1000). Los valores indicados son el valor D₅₀ de promedio Z.

La determinación del contenido de NCO se efectuó mediante volumetría de conformidad con la norma DIN-ISO 11909.

Preparación de las fibras de vidrio:

- 25 La preparación de las fibras de vidrio se efectuó sobre un equipo de laboratorio para devanado del Leibniz Institut für Polymerforschung [Instituto Leibniz para investigación de polímeros] (Dresde). En este caso, las fibras de vidrio E, con un diámetro de 17 µm y una fineza de 120 tex fueron aprestadas directamente después de la salida de la boquilla de material fundido por medio de un aplicador de rodillos, en cuyo caso el formador de película fue variado en la formulación de apresto. Los y los de fibra de vidrio fueron secados a continuación durante 5 h a 130 °C.

- 30 **Preparación de los especímenes de ensayo composite unidireccionales:**

A partir de los hilos de fibras correspondientes se fabricaron composites unidireccionales de fibra de vidrio-epoxi infiltrando las fibras de vidrio previamente enrolladas con una resina epóxica de los componentes a 80 °C y luego curando a 90 °C durante 8 h. La resina de inyección usada fue una mezcla de Epikote RIM 145 y Epikure RIMH 145 con catálisis de RIMC145; la proporción de mezcla fue de 100/82/0,5.

- 35 **Determinación de las resistencias a la tracción transversal:**

La resistencia a la tracción transversal del espécimen de ensayo composite se efectuó según la norma ISO 527 con una velocidad de tracción de 1 mm/min.

Preparación de las dispersiones:

Ejemplo 1 (contra-ejemplo)

- 40 291,0 g del poliéster PE 170 HN se cargan inicialmente en un recipiente de reacción junto con 44,5 g de LB 25 y se calienta a 75 °C con agitación. A continuación, se adiciona una mezcla de 32,3 g de IPDI con 24,4 g de HDI en el transcurso de pocos minutos y la temperatura de reacción se incrementa en esto a 115 °C. Después de lograr el valor deseado de NCO (2,17 % en peso, teoría: 2,35 % en peso) el prepolímero resultante se disuelve en 697 g de acetona 40 °C. Después se adiciona una mezcla de 9,1 g de DEA con 11,3 g de IPDA en 214,5 g de agua en el transcurso de 2 minutos y se sigue agitando durante otros 15 minutos. La dispersión se efectúa durante 30 minutos,

adicionando 517 g de agua desmineralizada con agitación continua. La acetona restante es destilada a 45 °C y una presión de 120 milibares y se genera una dispersión de poliuretano desprovista de disolvente con los datos característicos listados en la tabla 1.

Ejemplo 2 (según la invención)

- 5 280,0 g del poliéster PE 170 HN se cargan inicialmente en un recipiente de reacción conjuntamente con 44,5 g de LB 25 y 11,7 de DMPS y se calienta a 75 °C con agitación. A continuación, se adiciona una mezcla de 47,6 g de IPDI con 36,0 g de HDI en el transcurso de unos pocos minutos y la temperatura de reacción se incrementa en esto a 115 °C. Después de lograr el valor deseado de NCO (2,72 % en peso, teoría: 3,08 % en peso) el prepolímero resultante se disuelve en 784 g de acetona a 40 °C. Después, se adiciona una mezcla de 22,2 g de DEA con 9,5 g de IPDA en 158,6 g de agua en el transcurso de 2 minutos y se sigue agitando durante otros 15 minutos. La dispersión se efectúa en el transcurso de 30 minutos adicionando 550 g de agua desmineralizada con agitación constante. La acetona restante se destila a 45 °C y una presión de 120 milibares y se genera una dispersión de poliuretano desprovista de disolvente con los datos característicos listados en la tabla 1.

Ejemplo 3 (según la invención)

- 15 218,0 g del poliéster PE 170 HN se cargan inicialmente en un recipiente de reacción conjuntamente con 65,5 g de LB 25 y 16,6 DMPS y se calienta a 75 °C con agitación. A continuación, se adiciona una mezcla de 47,6 g de IPDI con 36,0 g de HDI en el transcurso de unos pocos minutos y la temperatura de reacción se incrementa en esto a 115 °C. Después de lograr el valor deseado de NCO (3,34 % en peso, teoría: 3,53 % en peso) el prepolímero resultante se disuelve en 683 g de acetona a 40 °C. Después se adiciona una mezcla de 22,2 g de DEA con 9,5 g de IPDA en 20 158 g de agua en el transcurso de 2 min y se sigue agitando durante otros 15 minutos. La dispersión se efectúa en el transcurso de 30 minutos adicionando 465 g de agua desmineralizada con agitación continua. La acetona restante se destila a 45 °C y una presión de 120 mbares y se genera una dispersión de poliuretano desprovista de disolvente con sus datos característicos listados en la tabla 1.

Ejemplo 4 (contra-ejemplo)

- 25 597,7 g del poliéster PEI 200 H se cargan inicialmente junto con 112,3 g de LB 25 y 20,1 g de DMPS en un recipiente de reacción y se calienta a 75 °C con agitación. A continuación, se adiciona una mezcla de 81,5 g de IPDI con 61,7 g de HDI en el transcurso de pocos minutos y la temperatura de reacción se incrementa en esto a 115 °C. Después de lograr el valor deseado de NCO (2,42 % en peso, teoría: 2,66 % en peso) el prepolímero resultante se disuelve en 1553 g de acetona a 40 °C. Después se adiciona una mezcla de 22,9 g de DEA con 28,6 g de IPDA en 30 257,4 g de agua en el transcurso de 2 minutos y se sigue agitando durante otros 15 minutos. La dispersión se efectúa en el transcurso de 30 minutos adicionando 465 g de agua desmineralizada con agitación continua. La acetona restante se destila a 45 °C y una presión de 120 mbares y se genera una dispersión de poliuretano desprovista de disolvente con sus datos característicos listados en la tabla 1.

Ejemplo 5 (contra-ejemplo)

- 35 667 g del poliéster PEI 200 H se cargan inicialmente junto con 81,9 g de LB 25 en un recipiente de reacción y se calienta a 75 °C con agitación. A continuación, se adiciona una mezcla de 59,4 g de IPDI con 45,0 g de HDI en el transcurso de pocos minutos y la temperatura de reacción se incrementa en esto a 115 °C. Después de lograr el valor deseado de NCO (1,84 % en peso, teoría: 1,99 % en peso) el prepolímero resultante se disuelve en 1518 g de acetona a 40 °C. Después se adiciona una mezcla de 27,7 g de DEA con 11,9 g de IPDA en 198,2 g de agua en el transcurso de 2 minutos y se sigue agitando durante otros 15 minutos. La dispersión se efectúa en el transcurso de 30 minutos adicionando 1142 g de agua desmineralizada con agitación continua. La acetona restante se destila a 45 °C y una presión de 120 mbares y se genera una dispersión de poliuretano desprovista de disolvente con sus datos característicos listados en la tabla 1.

Ejemplo 6 (según la invención)

- 45 667,3 g del poliéster PEI 200 H se cargan inicialmente junto con 81,9 g de LB 25 en un recipiente de reacción y se calienta a 75 °C con agitación. A continuación, se adiciona una mezcla de 59,4 g de IPDI con 45,0 g de HDI en el transcurso de pocos minutos y la temperatura de reacción se incrementa en esto a 115 °C. Después de lograr el valor deseado de NCO (1,95 % en peso, teoría: 1,99 % en peso) el prepolímero resultante se disuelve en 1516 g de acetona a 40 °C. Después se adiciona una mezcla de 34,6 g de AHS con 11,9 g de IPDA en 232,6 g de agua en el transcurso de 2 minutos y se sigue agitando durante otros 15 minutos. La dispersión se efectúa en el transcurso de 30 minutos adicionando 1118 g de agua desmineralizada con agitación continua. La acetona restante se destila a 45 °C y una presión de 120 mbares y se genera una dispersión de poliuretano desprovista de disolvente con sus datos característicos listados en la tabla 1.

Ejemplo 7 (según la invención)

- 55 191,3 g del poliéster PE 170 HN se cargan inicialmente junto con 39,2 g de LB 25 y 34,9 g de DMPS en un recipiente de reacción y se calienta a 75 °C con agitación. A continuación, se adiciona una mezcla de 67,9 g de IPDI

5 con 51,4 g de HDI en el transcurso de pocos minutos y la temperatura de reacción se incrementa en esto a 115 °C. Después de lograr el valor deseado de NCO (4,10 % en peso, teoría: 5,04 % en peso) el prepolímero resultante se disuelve en 684 g de acetona a 40 °C. Después se adicionan 48,5 g de DEA en 48,5 g de agua en el transcurso de 2 minutos y se sigue agitando durante otros 15 minutos. La dispersión se efectúa en el transcurso de 30 minutos adicionando 601 g de agua desmineralizada con agitación continua. La acetona restante se destila a 45 °C y una presión de 120 mbares y se genera una dispersión de poliuretano desprovista de disolvente con sus datos característicos listados en la tabla 1.

Ejemplo 8 (contra-ejemplo)

10 304 g del poliéster PE 170 HN se cargan inicialmente junto con 18,2 g de LB 25 en un recipiente de reacción y se calienta a 75 °C con agitación. A continuación, se adicionan 91,0 g de IPDI en el transcurso de pocos minutos y la temperatura de reacción se incrementa en esto a 115 °C. Después de lograr el valor deseado de NCO (4,29 % en peso, teoría: 4,61 % en peso) el prepolímero resultante se disuelve en 687 g de acetona a 40 °C. Después se adiciona una mezcla de 54,0 g de CH (en forma de solución acuosa al 10%) con 26,5 g de IPDA en el transcurso de 2 minutos y se sigue agitando durante otros 15 minutos. La dispersión se efectúa en el transcurso de 30 minutos
15 adicionando 582 g de agua desmineralizada con agitación continua. La acetona restante se destila a 45 °C y una presión de 120 mbares y se genera una dispersión de poliuretano desprovista de disolvente con sus datos característicos listados en la tabla 1.

Tabla 1: Datos característicos de las dispersiones ejemplares; en todas las dispersiones ejemplares, 0 % de los grupos -COOH están neutralizados

Ejemplo	Grado de terminación de cadena %	Fracción de COOH / % en peso	FK / % en peso	pH	Viscosidad / mPas	MTG / nm
1*	18	0	42,9	6,6	320	110
2	28	0,83	41,4	5,4	215	115
3	28	1,34	42,7	5,3	430	80
4*	18	0,73	39,2	5,3	140	85
5*	28	0	43,4	8,7	165	330
6	28	1,31	40,9	5,4	35	165
7	39	2,48	41,1	3,8	35	300
8*	1	0	42,5	5,9	20	280
* Contra-ejemplos						

20 **Preparación de los aprestos de fibras de vidrio**

Para la preparación de los aprestos de fibras de vidrio, las dispersiones ejemplares, así como una dispersión epóxica acuosa comercialmente disponible, se cargan inicialmente en forma diluida y se adicionan a una mezcla de facilitadores de adhesión de silano con agitación. A continuación, se efectúa la adición de un tensioactivo catiónico. Los aprestos presentan respectivamente un contenido de sólidos de 3,6 % - 3,7 % en cuyo caso el sólido consiste
25 en cada caso de 2,7 % de la dispersión ejemplar, en cada caso 0,5 % en peso de una mezcla 1:1 de aminopropiltriethoxisilano y glicidiloxipropiltriethoxisilano y en cada caso 0,4% de un tensioactivo catiónico (tipo Katax 6760 L). El apresto resultante presenta un valor de pH de 5,0 - 6,0 y una tensión superficial de 30 - 32 mN/m. En el transcurso de 24 h no se observa sedimentación en lo más mínimo.

Propiedades mecánicas de los especímenes de ensayo composite

30 Los especímenes de ensayo preparados mediante filtración de los tableros de UD bobinados se caracterizan mecánicamente con respecto a la resistencia a la tracción transversal. Los datos determinados en este caso se encuentran en la tabla 2.

Tabla 2: Resistencias a la tracción transversal de los especímenes de ensayo composite

Ejemplo	Grado de terminación de cadena / % molar	Fracción de COOH / % en peso	Resistencia a tracción transversal / MPa
1*	18	0	37 ± 2
2	28	0,83	49 ± 2
3	28	1,34	56 ± 3
4*	18	0,73	40 ± 3

(continuación)

Ejemplo	Grado de terminación de cadena / % molar	Fracción de COOH / % en peso	Resistencia a tracción transversal / MPa
5*	28	0,73	40 ± 2
6	28	1,31	56 ± 2
7	39	2,48	77 ± 2
8*	1	0	36 ± 2
9**	X	X	71 ± 5
* Contra-ejemplos ** aprestos de fibras a base de emulsión epóxica			

5 Se ve que las dispersiones según la invención conducen a resistencias a tracción transversal similares al nivel de una emulsión epóxica estándar. Igualmente, puede verse claramente que la combinación especial del grado de terminación de la cadena y del contenido de grupos -COOH conducen a un mejoramiento de las resistencias a la tracción transversal. En este caso es particularmente ventajoso si se usa un grado de terminación de cadena con un contenido relativamente alto de los grupos -COOH (véase ejemplo 7).

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de poliuretano-urea, en la cual la poliuretano-urea comprende al menos los siguientes componentes como componentes estructurales:

A) al menos un compuesto de poliisocianato con una funcionalidad de ≤ 2 ,

5 B) al menos un poliol,

C) al menos un componente estructura que se diferencia de los componentes B), D) y, si se encuentra presente, del componente E) y el cual presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato y al menos un grupo -COOH, y

10 D) al menos un agente de hidrofiliación no iónico que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, así como

E) opcionalmente al menos un compuesto monofuncional, reactivo frente a grupos isocianato, el cual es diferente de C) y D) y el cual no presenta grupos insaturados o grupos epoxi,

caracterizada porque,

15 la poliuretano-urea presenta un contenido de grupos -COOH de 0,75 a 7,50 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco y 0 a 35 % de estos grupos -COOH están neutralizados y **porque** 5 a 50 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con un componente monofuncional, en cuyo caso el componente monofuncional se selecciona del grupo compuesto por uno de los componentes C), D), E) y de la suma de una mezcla cualquiera de los componentes C), D) y E) con la condición de que cuando el componente C) y el componente D) no son monofuncionales, el componente E) se encuentra presente obligatoriamente como
20 componente estructural.

2. Dispersión acuosa de poliuretano-urea según la reivindicación 1, **caracterizada porque** 20 a 48 % molar de los grupos isocianato del componente A) han reaccionado con un componente monofuncional, en cuyo caso el componente monofuncional se selecciona del grupo compuesto por uno de los componentes C), D), E) y de la suma de una mezcla cualquiera de los componentes C), D) y E) con la condición de que si el componente C) y el
25 componente D) no son monofuncionales, el componente E) se encuentra presente obligatoriamente como componente estructural.

3. Dispersión acuosa de poliuretano-urea según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** 0 a 10 % de los grupos -COOH están neutralizados.

30 4. Dispersión acuosa de poliuretano-urea según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la poliuretano-urea presenta un contenido de grupos -COOH de 1,00 a 5,00 % en peso con respecto al peso total de la poliuretano-urea en estado seco.

35 5. Dispersión acuosa de poliuretano-urea según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el componente C) se selecciona del grupo compuesto por ácidos monohidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxidicarboxílicos, ácidos trihidroxicarboxílicos, ácidos monoaminocarboxílicos, ácidos diaminocarboxílicos, ácidos triaminocarboxílicos y mezclas cualesquiera de los mismos.

6. Dispersión acuosa de poliuretano-urea según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el componente D) es un componente monofuncional que contiene polietilenglicol, cuya fracción de polietilenglicol es de al menos 50 % en peso y tiene una masa molecular M_n de 1200 g/mol a 3000 g/mol.

40 7. Dispersión acuosa de poliuretano-urea según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el componente B) es al menos un poliol de poliéster alifático.

8. Uso de la dispersión acuosa de poliuretano-urea según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la preparación de agentes de recubrimiento.

9. Uso según la reivindicación 8, donde el agente de recubrimiento es un apresto de fibras de vidrio.

45 10. Agente de recubrimiento acuoso que contiene al menos una dispersión acuosa de poliuretano-urea según una de las reivindicaciones 1 a 7, así como al menos un adyuvante y/o aditivo.

11. Fibra que presenta al menos sobre una parte de su superficie el agente de recubrimiento curado según la reivindicación 10.

12. Procedimiento para la preparación de las fibras según la reivindicación 11 que comprende las etapas:

(i) proporcionar al menos una fibra;

(ii) aplicar la composición acuosa de recubrimiento según la reivindicación 10 sobre al menos una parte de una superficie de la al menos una fibra de (i), por lo cual se genera una fibra al menos parcialmente recubierta, y

(iii) curar el recubrimiento de la fibra recubierta al menos parcialmente de (ii).

13. Material composite que comprende al menos una fibra según la reivindicación 11 y un material de matriz.

5 14. Material composite según la reivindicación 11, **caracterizado porque** la al menos una fibra se selecciona del grupo compuesto por fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de basalto, fibras plásticas y mezclas cualesquiera de estas fibras.

10 15. Material composite según una de las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado porque** el material de matriz se selecciona del grupo compuesto por un poliepóxido, un poliéster insaturado, un polivinilester, un poliuretano y mezclas cualesquiera de estos polímeros.