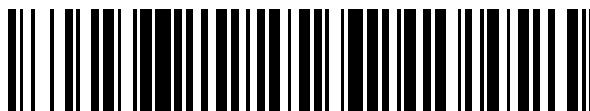


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 573**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)
C09D 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2008 PCT/EP2008/050134**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2008 WO08084041**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2008 E 08707836 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2102260**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano libres aminas volátiles**

30 Prioridad:

12.01.2007 IT VA20070003

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2019

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
Ufficio Brevetti, Via Piave 18
21041 Albizzate (VA), IT**

72 Inventor/es:

**COSTA, GABRIELE;
ALANZO, VITO y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

Observaciones:

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

ES 2 721 573 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

5 Dispersiones acuosas de poliuretano libres aminas volátiles

Ámbito de la técnica

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos libres de aminas volátiles que son útiles para la preparación de recubrimientos para cuero, papel, metales, textiles y plásticos.

15 Los grupos aniónicos de los poliuretanos de las dispersiones acuosas de la presente invención son grupos carboxílicos.

Antecedentes de técnica

20 Las dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos se conocen desde hace mucho tiempo y se utilizan en diversos campos, debido a la alta resistencia química y mecánica de las películas que se obtienen por evaporación de su fase líquida y por su compatibilidad ecológica.

25 La presencia de grupos ácidos en forma neutralizada generalmente asegura la dispersabilidad y estabilidad en agua del poliuretano, características que a menudo se mejoran mediante la introducción en el poliuretano de grupos no iónicos, como las cadenas laterales de polioxietileno o polioxipropileno.

30 Estas cadenas laterales afectan negativamente la resistencia química y mecánica de la película y, en particular, aumentan la hinchabilidad en el agua.

Los agentes neutralizantes que comúnmente se usan en la preparación de dispersiones de poliuretano aniónico son aminas volátiles orgánicas terciarias.

35 La presencia de aminas volátiles en las dispersiones genera mal olor y su evaporación durante la formación de la película crea problemas toxicológicos y ecológicos.

40 Además, las películas obtenidas de dispersiones acuosas que contienen aminas volátiles incorporan trazas de aminas y mantienen un cierto mal olor residual; en aplicaciones especialmente sensibles, tales como en el papel, este inconveniente puede incluso poner en peligro el uso de las dispersiones.

45 La posibilidad de usar cationes alcalinos como agentes neutralizantes de los grupos ácidos del poliuretano dispersado en agua se discute a veces en la bibliografía en términos genéricos, subrayando las desventajas relacionadas.

A modo de ejemplo, el documento EP 1153051 informa que el poliuretano se coagula durante la aplicación si se utilizan álcalis inorgánicos en la neutralización y el poliuretano no contiene cadenas de polioxietileno.

50 En el documento US 4,203,883 y US 4,387,181 se informa que las películas que contienen cantidades excesivamente grandes de sales de metales alcalinos generalmente tienen poca resistencia al agua.

55 En el documento US 4,501,852 se sostiene que a medida que aumenta la cantidad de contraiones no volátiles, también aumenta la estabilidad hidrolítica de la película, pero la resistencia a la hinchabilidad se ve comprometida en presencia de agua.

En la bibliografía no se recomienda la preparación de dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos neutralizados con una base de metal alcalino.

60 A pesar de las desventajas que aparentemente están vinculadas con el uso de cationes de metales alcalinos en la neutralización de grupos carboxílicos de poliuretanos aniónicos dispersados en agua, en la bibliografía se ha encontrado la descripción de dos procedimientos diferentes para la preparación de dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos en donde el agente neutralizante es un catión metálico alcalino.

65 En el documento US 4,501,852, cuyo titular es Mobay Chem. Co., tres ejemplos (ejemplos V, XXII y XXIV) describen la neutralización de tres prepolímeros que contienen grupos carboxílicos en un ambiente anhidro mediante la adición de 60% de hidruro de sodio en aceite mineral, la posterior dispersión en agua y la

extensión; el uso del hidruro alcalino en aceite mineral conduce a inconvenientes manifiestos en operaciones a gran escala y a la obtención de dispersiones que contienen un disolvente orgánico no polar que no es miscible con agua.

5 A pesar de que en el documento US 4,501,852 se dice que es posible neutralizar también con hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinos, la neutralización del prepolímero que contiene grupos carboxílicos se realiza siempre con aminos volátiles, con hidruro de sodio en medio anhidro, o con una mezcla de ellas.

10 Además, el documento US 4,501,852 no describe dispersiones acuosas de poliuretanos que no contengan cadenas laterales de polioxietileno o polioxipropileno.

15 De acuerdo con el procedimiento del documento US 4,701,480 (también a nombre de Mobay Chem. Co.) la neutralización no se realiza directamente con una base de metal alcalino en los grupos carboxílicos, pero los grupos carboxílicos primero se neutralizan con una base orgánica volátil y posteriormente se le añaden las sales de metales alcalinos de ácidos que tienen pKa mayor que 0, para sustituir, al menos en parte, la base orgánica volátil, que luego se puede destilar.

20 Cuando se usa el procedimiento del documento US 4,701,480 para obtener una dispersión libre de aminos volátiles, implica muchas etapas y una etapa de destilación final que puede alterar el producto (el calentamiento puede hacer que la dispersión sea inestable) y también crea dificultades operativas, como depósitos en las paredes del reactor, películas, y formación de espumas; además, la adición a una dispersión carboxilada de sales de metales alcalinos de ácidos que tienen pKa más alto que 0, cuando no está debidamente diluida, provoca la inestabilidad de la dispersión en sí misma y la formación de coágulos.

25 Por lo tanto, es necesario diluir la base y, como consecuencia, el producto final.

30 El solicitante ahora ha encontrado un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas estables de poliuretanos aniónicos carentes de cadenas laterales de polioxietileno y polioxipropileno que están completamente libres de aminos volátiles, procedimiento que no implica el uso de hidruros metálicos o aminos volátiles en ninguna etapa.

35 Además, el solicitante verificó que las dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos obtenidas del procedimiento de la invención, cuando se reticulan adecuadamente, pueden usarse para preparar películas de poliuretano con alta resistencia química y mecánica.

40 Hasta donde conoce el solicitante, las dispersiones acuosas estables libres de aminos volátiles de poliuretanos aniónicos desprovistos de cadenas laterales de polioxietileno y polioxipropileno y que contienen grupos carboxílicos como los grupos aniónicos no se describen en la bibliografía, y tampoco se pueden obtener con los procedimientos conocidos en la técnica. .

Descripción de la invención

45 El objeto fundamental de la presente invención es un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos desprovistos de cadenas laterales de polioxietileno y polioxipropileno que comprende las siguientes etapas:

50 a) preparar un prepolímero que contiene de 2 a 10% en peso de grupos -NCO y de 10 a 100 meq (miliequivalentes) de grupos carboxílicos por reacción de

i) al menos un poliol que comprende un grupo -COOH,

55 ii) al menos un poliol no iónico,

iii) al menos un poliisocianato alifático o cicloalifático;

60 b) dispersar el prepolímero en una solución acuosa que contiene un hidróxido de metal alcalino, a una temperatura entre 5° y 30°C, la cantidad de hidróxido de metal alcalino sea suficiente para neutralizar al menos el 60% de los grupos carboxílicos del prepolímero;

65 c) extender el prepolímero mediante la adición de una poliamina, manteniendo la temperatura entre 5 y 40°C, y obteniendo una dispersión acuosa de poliuretano aniónico de 20 a 50% en peso.

Un objeto adicional descrito en la presenta está representado por dispersiones acuosas de 20 a 50% en

5 peso de poliuretano aniónico desprovisto de cadenas laterales de polioxietileno y polioxipropileno, que están libres de aminas volátiles, y en donde los poliuretanos se obtienen de la extensión con poliaminas de prepolímeros que comprenden de 2 a 10% en peso de grupos -NCO y de 10 a 100 meq de grupos carboxílicos en forma de sales de cationes de metales alcalinos y obtenidos por reacción de i) al menos un poliol que contiene un grupo -COOH, ii) al menos un poliol no iónico, iii) al menos un poliisocianato alifático o cicloalifático.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención, cuando es seguido por la reticulación del poliuretano d), proporciona dispersiones que generan películas con una alta resistencia química y mecánica en agua y en disolventes orgánicos.

Es por tanto, un objeto adicional de la presente invención un procedimiento para preparar películas de poliuretano libres de aminas que comprende las siguientes etapas:

15 a) preparar un prepolímero que contiene de 2 a 10% en peso de grupos -NCO y de 10 a 100 meq de grupos carboxílicos por reacción de

i) al menos un poliol que contiene un grupo -COOH,

20 ii) al menos un poliol no iónico,

iii) al menos un poliisocianato alifático o cicloalifático;

25 b) dispersar el prepolímero en una solución acuosa que contiene un hidróxido de metal alcalino, a una temperatura entre 5° y 30°C, la cantidad de hidróxido de metal alcalino es suficiente para neutralizar al menos el 60% de los grupos carboxílicos del prepolímero;

30 c) extender el prepolímero mediante la adición de una poliamina, manteniendo la temperatura entre 5 y 40°C, y obteniendo una dispersión acuosa de poliuretano aniónico de 20 a 50% en peso;

d) añadir a la dispersión acuosa un agente de reticulación;

35 e) extender la dispersión acuosa sobre un soporte sólido, como cuero, vidrio, papel, plástico, textil o metal, y secar.

Descripción detallada

40 Los polioles que contienen un grupo carboxílico utilizable en el procedimiento de la invención son polioles que tienen grupos carboxílicos con reactividad relativamente baja, por ejemplo, ácidos carboxílicos que tienen dos sustituyentes en el átomo de carbono en alfa al carboxilo, tales como los ácidos 2,2-dimetilolalcanoicos. Preferiblemente, el poliol que comprende un grupo carboxílico es ácido 2,2-dihidroximetilpropanoico.

45 Los polioles no iónicos útiles para la preparación de los poliuretanos aniónicos de la invención son típicamente polialquilen éter glicoles o poliéster polioles.

50 Los polialquilen éter glicoles utilizables son aquellos que tienen un peso molecular de 400 a 4.000, más preferiblemente de 1.000 a 2.000.

Los ejemplos de polialquilen éter glicoles son, sin limitarse a ellos, polipropilén éter glicol, politetrametilén éter glicol y mezclas de los mismos.

55 El poliol también puede ser un poliéster que tiene grupos hidroxilo terminales y se puede usar en combinación con, o en lugar de, los polialquilen éter glicoles.

Ejemplos de tales poliésteres son los obtenidos a partir de la reacción de ácidos, ésteres o haluros de acilo con glicoles.

60 Los glicoles adecuados son polialquilenglicoles, tales como polipropileno o tetrametilenglicol; metilenglicol sustituido, tal como 2,2-dimetil-1,3-propano diol; glicoles cíclicos, tales como ciclohexanodiol y glicoles aromáticos; estos glicoles se hacen reaccionar con ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o con ésteres alquílicos de alcoholes de bajo peso molecular o con compuestos que pueden formar enlaces éster, para obtener polímeros que tienen un peso molecular relativamente bajo, y preferiblemente con un punto de fusión inferior a 70°C y peso molecular como el citado anteriormente para los polialquilen éter glicoles.

- Los ácidos que son útiles para la preparación de dichos poliésteres son, a modo de ejemplo, ácido ftálico, ácido maleico, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido tereftálico y ácido hexahidroftálico y sus derivados alquilo y halogenados.
- 5 También se puede usar policaprolactona terminada en hidroxilo.
- Preferiblemente, los poliisocianatos iii) son 1,6-hexametilendiisocianato, 4,4'-metilen-bis (isocianato de 4-ciclohexilo), diisocianato de isoforona o mezclas de los mismos.
- 10 Más preferiblemente, en la preparación del prepolímero se usa 4,4'-metilen-bis (isocianato de 4-ciclohexilo).
- El prepolímero se puede preparar opcionalmente en presencia de un disolvente, que es miscible en agua y no reactivo con los grupos funcionales de prepolímero.
- 15 Entre los disolventes utilizables, citamos las cetonas alifáticas, como la acetona y la metil etil cetona, las amidas alifáticas, como la N-metilpirrolidona (NMP), la N-etilpirrolidona (NEP), los éteres de glicol, como el dipropilenglicol dimetil éter (DMM), ésteres alifáticos, tales como diacetato de dipropilenglicol, carbonato alifático cíclico o lineal, entre los cuales se citan carbonato de propileno.
- 20 El disolvente se agrega en cantidades mínimas para regular la viscosidad del prepolímero y de la dispersión.
- Al final de la etapa a), también es posible agregar uno (o más) poliisocianato alifático o cicloalifático iii); también en este caso, el total de grupos libres de NCO que están presentes para la extensión de la etapa c), y que en parte pertenecen al prepolímero y en parte al poliisocianato, deben representar del 2 al 10% en peso; la adición de un poliisocianato permite regular la viscosidad del prepolímero antes de la extensión y de la dispersión en sí.
- 25 Aunque no es obligatorio, es preferible realizar la dispersión de la etapa b) en presencia de un surfactante, como un alcohol graso etoxilado, y usar una cantidad de hidróxido de metal alcalino suficiente para neutralizar al menos el 80% de los grupos carboxílicos del prepolímero.
- El hidróxido de metal alcalino utilizable para la realización de la invención es hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Las mejores dispersiones, cuando se consideran la estabilidad térmica y la distribución del tamaño de partícula, se obtienen con hidróxido de sodio y con hidróxido de litio, siendo esta última la más preferida.
- 35 La poliamina utilizable en la etapa c) del procedimiento es una amina que contiene al menos dos grupos amino que son reactivos hacia los grupos -NCO del prepolímero, es decir, grupos amino primarios o secundarios.
- 40 En la etapa c) es posible usar una mezcla de poliamina.
- Ejemplos de poliaminas utilizables son hidracina, etilendiamina, piperazina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-dihexanodiamina, isoforonodiamina, dietilentriamina.
- 45 Se determina que la temperatura y la duración de la etapa c) y la cantidad de poliamina agotan los grupos -NCO libres que están presentes en el prepolímero.
- 50 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la poliamina es hidracina hidratada o 1,5-pentanodiamina.
- Las dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos obtenidas a partir del procedimiento de la invención son estables, es decir, no generan sedimentos visibles cuando se mantienen en recipientes cerrados a temperatura ambiente durante 180 días, a 50°C durante 30 días y a 65°C durante 15 días; y son homogéneos.
- 55 Además, están completamente libres de aminas volátiles.
- 60 En el presente texto, con la expresión "aminas volátiles" nos referimos a aminas terciarias y sales de amonio correspondientes, que durante la formación de la película de poliuretano, que se produce a temperaturas que varían desde la temperatura ambiente hasta 90°C hasta que se obtiene una película anhidra, evaporada al menos en el 90% de su cantidad.
- 65 Las dispersiones acuosas de poliuretanos aniónicos obtenidas a partir del procedimiento de la invención tienen una viscosidad *Brookfield* comprendida entre 20 y 1.000 mPa*s, preferiblemente entre 20 y 500

mPa*s; y son incoloros o blanquecinos, son transparentes o tienen un aspecto lechoso.

5 Las películas obtenidas por secado de las dispersiones de la invención tienen propiedades mecánicas que son comparables a las de las películas de dispersiones en las que se han usado aminas volátiles como agentes neutralizantes.

10 Las dispersiones de la invención en las que se han usado hidróxido de litio o hidróxido de sodio tienen una distribución de tamaño de partícula y dimensiones similares a las de las dispersiones análogas neutralizadas con trietilamina o dimetiletanolamina.

Además, las dispersiones de hidróxido de litio proporcionan películas con características de formación de ampollas en agua que son similares a las obtenidas a partir de una amina volátil.

15 Tal y como ya se ha indicado, el procedimiento de la invención, cuando se completa con la etapa de reticulación de poliuretano aniónico d) realizado con un poliisocianato dispersable en agua, proporciona películas adecuadas para su uso en varios campos, y particularmente en los sectores del cuero y del papel.

20 La película obtenida después de la reticulación, de hecho, tiene muy buena resistencia hidrolítica y mecánica, buena adherencia sobre papel, cuero y pieles y no tiene olor.

25 Los poliisocianatos dispersables en agua que se pueden utilizar como reticulantes en la etapa d) del procedimiento de la invención son poliisocianatos que tienen una funcionalidad isocianato superior o igual a 3 y cuya dispersabilidad en agua se debe a cadenas laterales de polioxietileno o grupos iónicos; opcionalmente, los poliisocianatos dispersables en agua se utilizan en la etapa d) en forma diluida, en disolventes orgánicos que son solubles en agua, a modo de ejemplo en N-metilpirrolidona (NMP), N-etilpirrolidona (NEP), éteres de glicol, tales como dipropilenglicol éter dimetilico (DMM), ésteres alifáticos, tales como diacetato de dipropilenglicol, carbonato alifático cíclico o lineal, entre los cuales se citan el carbonato de propileno.

30 La cantidad de agente de reticulación agregada puede variar de 1 a 10% en peso sobre el contenido de sólidos de dispersión.

35 Preferiblemente, se utilizan poliisocianatos dispersables en agua que se reticulan a temperatura ambiente en 30 a 360 minutos desde su adición a la dispersión acuosa de la invención.

Por consiguiente, la etapa e) de acuerdo con la invención, tendrá lugar dentro de los 30 a 360 minutos a partir de la adición del reticulador, dependiendo de la reactividad del reticulante hacia el poliuretano.

40 EJEMPLOS

En los ejemplos a continuación se utilizan los siguientes compuestos:

- 45 Poliol 1 = policaprolactona diol, que tiene un peso molecular de 830 g / mol;
 Poliol 2 = polipropilen éter glicol, con un peso molecular de 4.000 g / mol;
 Poliol 3 = polipropilen éter glicol, con un peso molecular de 2.000 g / mol;
 Poliol 4 = politetrametilen éter glicol, con un peso molecular de 1.000 g / mol;
 Poliol 5 = ácido 2,2-dimetilolpropiónico;
 50 Surfactante 1 = 8 moles etoxilados C₁₀-C₁₆ alcohol lineal;
 Poliisocianato 1 = 4,4'-metilen-bis- (isocianato de 4-ciclohexilo).
 Poliisocianato 2 = diisocianato de isoforona;

55 Ejemplo I (ejemplo comparativo)

Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano que contiene trietilamina.

60 Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro, agitador y enfriador interior, con una atmósfera de nitrógeno ya temperatura ambiente, con 223,7 g (538,98 meq) de poliol 1 (mantenido a 40°C), y 47,2 g (704,203 meq) de poliol 5 y 105,0 g de N-etilpirrolidona.

65 La mezcla se calentó a 40°C y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron 325,7 g (2486,366 meq) de poliisocianato 1 con agitación a la mezcla homogénea que luego se mantuvo a 60°C durante 30 minutos. La temperatura de reacción se llevó hasta 95°C y se mantuvo durante aproximadamente 1 hora, hasta que la determinación por valor de los grupos -NCO libres todavía presentes dio un valor calculado de 7,45% en

ES 2 721 573 T3

peso (valor determinado en este ejemplo, así como en los otros ejemplos) de acuerdo con el procedimiento estándar ASTM D2572).

5 El prepolímero (prepolímero A) se enfrió a 70°C y luego se le agregaron 32,0 g (316,890 mmol) de trietilamina (equivalente de trietilamina en COO- equivalente = 90%); después de 10 minutos y a 65°C, se dispersaron 600 g del prepolímero neutralizado en 10 minutos bajo agitación vigorosa en 1000,3 g de agua enfriada a 18°C y que contenía 10,9 g de surfactante 1. Durante 15' se añadieron gota a gota 106,0 g de la solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36%. Durante la etapa de extensión se alcanzó una temperatura máxima de 36°C. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ había desaparecido.

10 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 30% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y transparente.

15

Ejemplo II - IV.

20 Preparación de dispersiones acuosas de poliuretano libres de aminas volátiles del prepolímero A (sintetizado como se describe en el ejemplo I) y utilizando hidróxidos de metales alcalinos.

Ejemplo II

25

Se dispersan durante 14 minutos 600 g de prepolímero A, enfriado a 65°C, bajo agitación vigorosa en 1088,8 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C y que contiene 11,67 g de surfactante 1 y 15,2 g de hidróxido de potasio (equivalentes de hidróxido en equivalentes de COO = 90%).

30 Durante 14' se añaden 110,6 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que se alcanza una temperatura máxima de 32°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ ha desaparecido

35 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 30% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y lechoso.

Ejemplo III

40

Durante 14 minutos, se dispersan 600 g de prepolímero A, enfriado a 65°C, bajo agitación vigorosa en 1080,7 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C y que contiene 11,6 g de surfactante 1 y 10,8 g de hidróxido de sodio (equivalentes de hidróxido en equivalentes de COO = 90%).

45 Durante 14' se añaden 110,6 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que se alcanza una temperatura máxima de 31°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ ha desaparecido

50 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 30% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y transparente.

Ejemplo IV

55

Durante 14 minutos se dispersan 600 g de prepolímero A, enfriado a 65°C, bajo agitación vigorosa en 1067,5 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C y que contiene 11,5 g de surfactante 1 y 11,4 g de hidróxido de litio (equivalentes de hidróxido en equivalentes de COO = 90%).

60 Durante 14' se añaden 110,6 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que se alcanza una temperatura máxima de 32°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ ha desaparecido

65 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 30% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y transparente.

Ejemplo V

5 Preparación de una dispersión acuosa aniónica de poliuretano utilizando hidróxido de litio como agente neutralizante de un prepolímero obtenido a partir de poliisocianato 2 (prepolímero B).

10 Un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, se llenó con 245,2 g (590,829 meq) de poliol 1 (mantenido a 40°C), 51,2 g (763,755 meq) de poliol 5 y 100,0 g de N-etilpirrolidona. La mezcla se calentó hasta los 40°C y se agitó durante 30 minutos.

15 Se añadieron 271,0 g (2438,255 meq) de poliisocianato 2 mediante agitación a la mezcla homogénea que luego se calentó hasta los 60°C durante 30 minutos. La temperatura de reacción se llevó a 100°C y se mantuvo durante 1 hora, hasta que la determinación por valor de los grupos libres-NCO todavía presentes dio un valor calculado del 6,85% en peso.

El prepolímero (prepolímero B) se enfrió a 65°C.

20 Durante 14 minutos se dispersaron 500 g de prepolímero B, enfriados a 65°C, bajo agitación vigorosa en 893,2 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C y que contiene 9,6 g de surfactante 1 y 10,8 g de hidróxido de litio (equivalentes de hidróxido en equivalentes de COO = 90%).

25 Durante 14' se añadieron 84,7 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que se alcanza una temperatura máxima de 33°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ ha desaparecido

La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 30% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y transparente.

30

Ejemplo VI (ejemplo comparativo)

35 Un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, bajo atmósfera de nitrógeno ya temperatura ambiente, se llenó con 317,6 g (635,718 meq) de poliol 4 (mantenido a 40°C), 42,7 g (635,7 meq) del poliol 5, y 0,212 g de ácido fosfórico acuoso al 75% y 100,0 g de N-metilpirrolidona. La mezcla se calentó a 40°C y se agitó durante 30 minutos.

40 Se añadieron 333 g (2542,870 meq) de poliisocianato 1 con agitación a la mezcla homogénea que luego se calentó hasta los 60°C durante 30 minutos. La temperatura de reacción se llevó a 95°C y se mantuvo durante 1 hora, hasta que la determinación por valor de los grupos libres-NCO todavía presentes dio un valor calculado de 6,73% en peso.

45 El prepolímero obtenido (prepolímero C) se enfrió a 70°C y se añadieron 28,9 g (286,070 mmol) de trietilamina bajo agitación (equivalente de trietilamina en COO- equivalente = 90%); después de mantener la temperatura a 65°C durante 10 minutos, se dispersaron 650 g de prepolímero C durante 10 minutos bajo agitación vigorosa en 820,5 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C.

50 Durante 10' se añaden gota a gota 104,7 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que y se alcanza una temperatura máxima de 35°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ desaparece y se añaden 4,74 g de BYK® 346 (52% de dimetil polisiloxano modificado con poliéter de Byk Chemie) para mejorar la humectabilidad del sustrato.

55 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 36% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y transparente.

Ejemplo VII-IX

60

Preparación de dispersiones de poliuretano aniónicas acuosas a partir del prepolímero C (sintetizado como se describe en el ejemplo VI) y utilizando hidróxidos de metales alcalinos.

65

ES 2 721 573 T3

Ejemplo VII

5 Durante 10 minutos se dispersan 650 g del prepolímero C, enfriado a 67°C, bajo agitación vigorosa en 883,5 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C y que contiene 13,1 g de hidróxido de potasio (equivalentes de hidróxido en equivalentes de COO = 90%).

10 Durante 14' se añaden 108,4 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que se alcanza una temperatura máxima de 29°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ desaparece y se añaden 4,98 g de BYK® 346.

10 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 36% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y lechoso.

Ejemplo VIII

15

Durante 10 minutos se dispersan 650 g de prepolímero C, enfriado a 67°C, bajo agitación vigorosa en 878,0 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C y que contiene 9,3 g de hidróxido de sodio (equivalentes de hidróxido en equivalentes de COO = 90%).

20

Durante 14' se añaden 108,4 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que se alcanza una temperatura máxima de 30°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ desaparece y se agregan 4,980 g de BYK® 346.

25 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 36% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y transparente.

Ejemplo IX

30

Durante 10 minutos se dispersan 650 g de prepolímero C, enfriado a 67°C, bajo agitación vigorosa en 868,3 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C y que contiene 9,8 g de hidróxido de litio (equivalentes de hidróxido en equivalentes de COO = 90%).

35

Durante 14' se añaden 108,4 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que se alcanza una temperatura máxima de 30°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ desaparece y se agregan 4,980 g de BYK® 346.

40 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 36% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y transparente.

Ejemplo X (ejemplo comparativo)

45

Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, bajo atmósfera de nitrógeno ya temperatura ambiente, con 442,6 g (442,604 meq) de polioliol 3, y 30,9 g (461,505 meq) de polioliol 5 y 50,0 g de N metilpirrolidona. La mezcla se calentó hasta los 40°C y se agitó durante 30 minutos.

50

Se añadieron 213,2 g (1627,397 meq) de poliisocianato 1 con agitación a la mezcla homogénea que luego se calentó hasta los 60°C durante 30 minutos. La temperatura de reacción se llevó a 100°C y se mantuvo durante 2 horas, hasta que la determinación por valor de los grupos libres-NCO todavía presentes dio un valor calculado de 4,12% en peso.

55

Durante 10 minutos se dispersan 650 g del prepolímero obtenido (prepolímero D), enfriado a 65°C, bajo agitación vigorosa en 951,6 g de agua que contiene 15,9 g de N, N-dimetiletanol amina (equivalentes de amina en equivalentes de COO = 95%) a 18°C;

60 Durante 10' se añaden gota a gota 59,6 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que se alcanza una temperatura máxima de 35°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ desaparece y se agregan 1,630 g de BYK® 346.

65 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 35% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y lechoso.

Ejemplo XI-XIII

5 Preparación de dispersiones de poliuretano aniónicas acuosas a partir del prepolímero D (sintetizado como se describe en el ejemplo X) y utilizando hidróxidos de metales alcalinos.

Ejemplo XI

10 Durante 10 minutos se dispersan 650 g de prepolímero D, enfriado a 65°C, bajo agitación vigorosa en 1057,1 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C y que contiene 10,84 g de hidróxido de potasio (equivalentes de hidróxido en equivalentes de COO = 95%).

15 Durante 10' se añaden 65,2 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que se alcanza una temperatura máxima de 34°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ desaparece y se añaden 1,780 g de BYK® 346.

20 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 35% y tiene aspecto estable, finamente dividido y lechoso.

Ejemplo XII

25 Durante 10 minutos se dispersan 650 g de prepolímero D, enfriado a 65°C, bajo agitación vigorosa en 1051,9 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C y que contiene 7,73 g de hidróxido de sodio (equivalentes de hidróxido en equivalentes de COO = 95%).

30 Durante 10' se añaden 65,2 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que se alcanza una temperatura máxima de 34°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ desaparece y se añaden 1,780 g de BYK® 346.

35 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 35% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y transparente.

Ejemplo XIII

40 Durante 10 minutos se dispersan 650 g de prepolímero D, enfriado a 65°C, bajo agitación vigorosa en 1043,3 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C y que contiene 8,12 g de hidróxido de litio (equivalentes de hidróxido en equivalentes de COO = 95%).

45 Durante 10' se añaden 65,2 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que se alcanza una temperatura máxima de 35°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ desaparece y se añaden 1,780 g de BYK® 346.

50 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 35% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y transparente.

Ejemplo XIV

55 Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano obtenida a partir de un prepolímero al que se le ha añadido un poliisocianato libre, y se neutraliza con hidróxido de litio.

60 Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interno, agitador y enfriador, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, con 264,8 g (264,807 meq) de polioliol 3, y 24,0 g (357,496 meq) de polioliol 5 y 250,0 g de N etilpirrolidona. La mezcla se calentó a 40°C y se agitó durante 30 minutos.

65 Se añadieron 146,8 g (1120,130 meq) de poliisocianato 1 con agitación a la mezcla homogénea que luego se calentó hasta los 60°C durante 30 minutos. La temperatura de reacción se llevó hasta los 100°C y se mantuvo durante aproximadamente 1 hora, hasta que la determinación por valor de los grupos -NCO libres todavía presentes dio un valor calculado de 4,54% en peso.

ES 2 721 573 T3

El prepolímero se enfrió a 80°C y se añadieron con agitación 13,8 g (124,464 meq) de poliisocianato 2. La determinación de los grupos libres -NCO todavía presentes dio un valor calculado de aproximadamente 5,51% en peso.

5 Durante 10 minutos se dispersaron 400 g del prepolímero neutralizado obtenido (prepolímero E), enfriado a 70°C, en 594,0 g de agua desmineralizada enfriada a 18°C y conteniendo 5,88 g de hidróxido de litio (equivalentes de hidróxido en equivalentes de COO = 93%).

10 Durante 10' se añadieron 51,9 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% hasta que alcanzó una temperatura máxima de 28°C durante la etapa de extensión.

Después de 30 minutos de agitación, el pico el NCO- en el espectro IR a 2240 cm⁻¹ ha desaparecido

15 La dispersión obtenida se ajustó con agua destilada hasta que tiene un contenido de sólidos del 37% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y transparente.

Ejemplo XV (ejemplo comparativo)

20 Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano que contiene trietilamina.

25 Se llenó un recipiente de reacción, equipado con termómetro interior, agitador y enfriador, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, con 133,1 g (133,030 meq) de polioliol 3, y 266,2 g (133,090 meq) de polioliol 2, y 35,7 g (563,355 meq) de polioliol 5 y 72,0 g de N-metilpirrolidona.

30 La mezcla se calentó hasta los 40°C y se agitó durante 30 minutos y se añadieron 209,2 g (1597,069 meq) de poliisocianato 1 con agitación a la mezcla homogénea que luego se calentó a 60°C durante 30 minutos. La temperatura de reacción se llevó a 95°C y se mantuvo durante aproximadamente dos horas, hasta que la determinación por valor de los grupos -NCO libres todavía presentes dio un valor de 4,69% en peso.

35 Al prepolímero obtenido (prepolímero F), enfriado a 75°C, se agregaron 24,2 g (239,555 mmol) de trietilamina (equivalentes de trietilamina en equivalentes de COO = 90%); después de 10 minutos y a 70°C, se dispersaron 400 g del prepolímero bajo agitación vigorosa en 10 minutos en 522,5 g de agua enfriada a 18°C.

40 Durante 15' se añadieron 44,9 g de una solución acuosa de hidrato de hidracina al 24,36% en hasta que se alcanzó una temperatura máxima de 33°C durante la etapa de extensión. Después de 30 minutos de agitación, el pico de -NCO en el espectro de IR a 2240 cm⁻¹ desaparece.

La dispersión obtenida tiene una cantidad sólida del 37% y tiene un aspecto estable, finamente dividido y transparente.

Ejemplo XVI (comparativo)

45 Preparación de una dispersión acuosa de un poliuretano que contiene hidróxido de sodio, de acuerdo con el proceso descrito en el documento US 4,701,480.

50 A 400 g de la dispersión obtenida en el ejemplo XV, con un contenido de sólidos del 37%, se le añadió 1 M de hidróxido de sodio para neutralizar al 100% los grupos COO- (53,2 g de solución 1 M).

No es posible utilizar soluciones más concentradas, ya que dan lugar a la formación de depósitos.

55 La muestra obtenida (contenido sólido 32,6%) se calentó a 70°C a presión reducida (20 mmHg) durante 4 horas para eliminar la amina volátil; durante la destilación se generan abundante espuma y películas en la pared del reactor.

Después de enfriar, se determinó el contenido sólido y se ajustó con agua destilada al 30%.

60 Las películas permanecen inalteradas.

Las trazas de trietilamina persisten en la dispersión (0,16% en peso, determinada por cromatografía de gases, columna CPSIL8CB).

65

Pruebas de aplicación.

5 El aspecto, la viscosidad de *Brookfield* (husillo 2, 6 rpm, 25°C) y la distribución del tamaño de partícula (medida con el rango de capacidad de Coulter N4 Plus 3nm-3 micras) de las dispersiones obtenidas en Ex. I - XVI se indican en la tabla 1.

10 Estos datos muestran que las dispersiones obtenidas con hidróxido de sodio y litio son transparentes y tienen distribuciones de tamaño de partícula completamente comparables con las de las dispersiones análogas neutralizadas con trietilamina.

Tabla 1

EJEMPLO	VISCOSIDAD (mPa * s)	Diámetro medio (nm)	Desviación estándar (nm)	Aspecto
I *	33,3	47,7	28,1	Muy transparente
II	26,7	139,5	330,2	Lechoso
III	26,7	52,2	51,1	Transparente
IV	26,7	34,3	16,9	Muy transparente
V	80,0	57,9	27,1	Muy transparente
VI *	140,0	50,4	35,6	Muy transparente
VII	40,0	66,7	37,5	Lechoso
VIII	40,0	68,7	38,9	Transparente
IX	33,3	65,2	27,1	Muy transparente
X *	320,0	111,8	152,6	Lechoso
XI	393,0	219,3	146,9	Lechoso
XII	300,0	190,0	73,4	Transparente
XIII	280,0	212,2	92,6	Muy transparente
XIV	140,0	145,7	26,0	Transparente
XV *	40,0	50,6	23,2	Muy transparente
XVI *	33,3	52,3	23,9	Muy transparente
* ejemplo comparativo				

15 A partir de las dispersiones del ejemplo I (comparativo) y de los ejemplos II, III y IV, se prepararon películas de 500 micrones de espesor para medir los efectos de formación de ampollas después de 24 horas de inmersión en agua destilada.

20 Los resultados se muestran en la tabla 2, utilizando la siguiente inscripción: 0 = sin ampollas visibles; 1 = ampollas leves; 2 = ampollas fuertes.

Tabla 2

25

Ejemplo	Efecto ampolla
I*	1
II	2
III	2
IV	1
* ejemplo comparativo	

Para evaluar la resistencia al agua y al etanol de las películas obtenidas de las dispersiones de la invención, se prepararon películas de 1 micrón de espesor a partir de las dispersiones de los ejemplos I, III, IV, VII,

ES 2 721 573 T3

VIII, IX, XI, XII, XIII y XIV, para que, bajo agitación, 5% de Fissativo 05, un reticulante de poliisocianato dispersable en agua comercializado por Lamberti SpA (76% de contenido de sólidos) y 3% de codisolvente de butildiglicol éter.

- 5 La resistencia química de las películas, descrita en la tabla 3, se determinó después del secado (24 horas a 25°C seguido de 24 horas a 60°C), midiendo el tiempo que toma la película para que cada muestra se rompa en agua y en 52% de etanol en agua.

10

Tabla 3

EJEMPLO	RESISTENCIA AGUA (minutos)	AL	RESISTENCIA ETANOL (minutos)	AL
II	120		30	
III	120		30	
IV	135		30	
VII	240		30	
VIII	240		30	
IX	240		30	
XI	150		20	
XII	140		22	
XIII	150		26	
XIV	150		26	

- 15 Además, las dispersiones de los ejemplos I y IV, y de los ejemplos VI y IX se compararon usándolas en la composición para el acabado de cuero descrita en la tabla 4 y midiendo la resistencia al roce en húmedo de un sustrato de cuero acabado. Los valores de resistencia al roce en húmedo se determinaron con un VESLICRUB FASTENSS TESTER VESLIC (según I.U.F./450 DIN 53339 ISO 11640) y se indicaron en la tabla 5.

20

Tabla 4

	Ex. XVII *	Ex. XVIII	Ex. XIX *	Ex. XX
Ejemplo de dispersión I	438	-	-	-
Ejemplo de dispersión IV	-	438	-	-
Ejemplo de dispersión VI	-	-	365	-
Ejemplo de dispersión IX	-	-	-	365
Agua	518,5	518,5	591,5	591,5
Aditivo anti-arañazos	3	3	3	3
Aditivo de nivelación	20	20	20	20
Antiespumante	0,5	0,5	0,5	0,5
Espesante de poliuretano	20	20	20	20
(TOTAL)	(1000)	(1000)	(1000)	(1000)
* ejemplo comparativo				

25

Tabla 5

Ejemplo	Prueba de roce
XVII *	500
XVIII	500
XIX *	250
XX	300
* ejemplo comparativo	

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para preparar películas de poliuretano libres de aminas que comprenden las siguientes etapas:
- 10 a) preparar un prepolímero que contiene de 2 a 10% en peso de grupos -NCO y de 10 a 100 meq de grupos carboxílicos por reacción de:
- 15 i) al menos un poliol que contiene un grupo -COOH,
- ii) polioles no iónicos seleccionados entre polialquilen éter glicoles que tienen un peso molecular de 400 a 4.000 y poliéster polioles;
- 20 iii) al menos un poliisocianato alifático o cicloalifático;
- b) dispersar el prepolímero en una solución acuosa que contiene un hidróxido de metal alcalino, a una temperatura entre 5° y 30°C, la cantidad de hidróxido de metal alcalino es suficiente para neutralizar al menos el 60% de los grupos carboxílicos del prepolímero;
- 25 c) extender el prepolímero mediante la adición de una poliamina, manteniendo la temperatura entre 5 y 40°C, y obteniendo una dispersión acuosa de poliuretano del 20 al 50% en peso;
- d) añadir a la dispersión acuosa un agente de reticulación;
- e) extender la dispersión acuosa sobre un soporte sólido, tal como cuero, vidrio, papel, plástico, textil o metal, y secar.
- 30 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el poliol i) es un ácido 2,2-dimetilolalcanoico y el poliisocianato iii) es 1,6-hexametilendiisocianato, 4,4'-metilen-bis (isocianato de 4-ciclohexilo), diisocianato de isoforona o de sus mezclas; el hidróxido de metal alcalino de la etapa b) se selecciona de hidróxido de litio, hidróxido de sodio y sus mezclas; la poliamina de la etapa c) se selecciona entre hidracina, etilendiamina, piperazina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-dihexanodiamina, isoforonodiamina, dietilentriamina; el agente de reticulación de la etapa d) es un poliisocianato dispersable en agua.
- 35 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el poliol i) es ácido 2,2 - dihidroximetilpropanoico; los polioles no iónicos ii) son policaprolactona diol, polipropilenglicol éter, politetrametilenglicol éter, o de sus mezclas; el poliisocianato iii) es 4,4'-metileno-bis (isocianato de 4-ciclohexilo); el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de litio o hidróxido de sodio o una mezcla de los mismos; la poliamina de la etapa c) es hidracina hidratada, o 1,5-pentanodiamina, o una de sus mezclas.
- 40 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de litio.