

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 349**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/12** (2006.01)  
**C08G 18/22** (2006.01)  
**C08G 18/28** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/73** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)  
**C14C 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2010 PCT/EP2010/054742**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.10.2010 WO10119002**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2010 E 10713339 (9)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2419467**

54 Título: **Partículas esféricas de poliuretano y su uso**

30 Prioridad:

**16.04.2009 EP 09158007**

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

**14.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ADAMS, STEFAN;  
BÜLOW, GERD;  
HÄBERLE, KARL;  
HECKHOFF, LARS;  
KÖHLER, REINHARD;  
SCHEIDL, HELFRIED;  
TREIBER, REINHARD y  
FRECHEN, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 742 349 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

Partículas esféricas de poliuretano y su uso

- 5 [0001] La presente invención se refiere a partículas esféricas que tienen un diámetro medio (media volumétrica) en el intervalo de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , que comprenden al menos un polímero orgánico, en donde las partículas tienen uno o más poros abiertos que tienen un diámetro en el intervalo del 1 al 90% del diámetro de la partícula y tienen una profundidad de al menos el 10% del diámetro de partícula, en donde dicho polímero orgánico se selecciona de poliuretanos que tienen grupos urea y se fabrican sustancialmente usando diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos.
- [0002] Además, la presente invención se refiere al uso de partículas esféricas según la invención para revestir sustratos.
- 10 [0003] Además, la presente invención se refiere a un método para la fabricación de partículas esféricas especiales.
- [0004] Muchos revestimientos de sustratos en forma de película, por ejemplo de metal, plástico o sustratos fibrosos, por ejemplo madera, textil o cuero, son brillantes. Sin embargo, en determinadas aplicaciones se requieren revestimientos mates, especialmente cuando los reflejos tienen un efecto perturbador. Algunos ejemplos en el caso del cuero son el cuero utilizado para la tapicería y las piezas interiores de automóviles. Las pieles brillantes no son particularmente deseables en los salpicaderos porque tienden a reflejarse con la luz del sol.
- 15 [0005] Se puede obtener un mateado, por ejemplo, añadiendo partículas a la mezcla de revestimiento. Con esto se consigue aumentar el valor del efecto mateado. Por lo tanto, existe una demanda considerable de partículas que tengan un elevado efecto mateado.
- [0006] Las superficies mates también deben tener un agarre agradable así como un tacto agradable.
- 20 [0007] En WO 03/095517 se describen partículas que comprenden poliuretano compuesto de al menos un diisocianato que no lleva grupos alquilo laterales y al menos dos dioles diferentes, uno de los cuales es macromolecular y el otro no, y que son adecuados para el mateado. Sin embargo, su efecto mate no es lo suficientemente elevado en algunos casos y puede mejorarse.
- [0008] Por lo tanto, la tarea era proporcionar partículas que fueran particularmente adecuadas para el mateado. La tarea también era proporcionar sustratos muy mates. La tarea también era proporcionar métodos para fabricar partículas que tengan elevados efectos mateantes. Por último, la tarea era proporcionar usos para partículas con elevadas propiedades mateantes. En consecuencia, se descubrieron las partículas definidas al inicio, que también se denominan a continuación partículas según la invención.
- 25 [0009] Las partículas según la invención son esféricas. Por partículas esféricas, en el contexto de la presente invención, se entienden partículas esféricas o sustancialmente esféricas en las que los diámetros en el punto más ancho y el diámetro en el punto más estrecho se desvían entre sí como máximo un 20%, preferiblemente como máximo un 15%. Particularmente preferidas son las partículas esféricas.
- 30 [0010] Las partículas según la invención tienen un diámetro medio (media volumétrica) en el intervalo de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1 a 50  $\mu\text{m}$ , medido por difracción láser.
- 35 [0011] En una realización de la presente invención, las partículas según la invención tienen una distribución estrecha del diámetro de partícula, por ejemplo, una relación de diámetro (media ponderada) a diámetro (media numérica) en el intervalo de 3 a 1 hasta 1,5 a 1 o menos.
- [0012] En otra realización de la presente invención, las partículas según la invención tienen una distribución de diámetro de partícula amplia, por ejemplo, una relación de diámetro (media ponderada) a diámetro (media numérica) en el intervalo de 10 a 1 o más hasta 3,1 a 1.
- 40 [0013] En una realización de la presente invención, las partículas según la invención tienen una distribución de diámetro de partícula monomodal. En otra realización de la presente invención, las partículas según la invención pueden tener una distribución de diámetro de partícula bimodal o multimodal.
- [0014] Las partículas según la invención tienen uno o más poros que tienen un diámetro en el intervalo del 1 al 90% del diámetro de la partícula, preferiblemente del 2 al 80%, calculable, por ejemplo, mediante determinaciones microscópicas. Un método de determinación particularmente adecuado es la microscopía electrónica en muestras representativas, por ejemplo, en muestras de al menos 50 partículas.
- 45

[0015] Los poros tienen una profundidad de al menos el 10% del diámetro de partícula, como se puede determinar, por ejemplo, mediante mediciones microscópicas.

[0016] En una realización de la presente invención, las partículas según la invención pueden tener como media (media numérica) hasta 100, preferiblemente hasta 25 poros, más preferiblemente de 2 a 20 poros por partícula.

5 [0017] Los poros son poros abiertos.

[0018] En una realización de la presente invención, las partículas según la invención tienen muchos poros abiertos sustancialmente iguales por partícula. En otra realización de la presente invención, el número de poros abiertos por partícula se desvía mucho de la media, por ejemplo, en un factor de 5 a 10 o más.

10 [0019] La forma de los poros de las partículas según la invención puede ser regular o irregular. Preferiblemente, la forma de los poros abiertos de las partículas según la invención es regular. En una realización de la presente invención, los poros pueden tener una forma sustancialmente cilíndrica o cónica. En otra realización de la presente invención, los poros pueden ser similares a rebajes, es decir, que tengan una pequeña abertura y la cavidad debajo de la abertura se ensanche.

15 [0020] En una realización de la presente invención, los poros de las partículas según la invención son uniformes. En otra realización de la presente invención, los poros de las partículas según la invención pueden adoptar diferentes formas, por ejemplo, las partículas según la invención pueden tener poros de forma cónica y cilíndrica.

[0021] En una realización de la presente invención, las partículas según la invención tienen poros exclusivamente como se ha descrito anteriormente. En otra realización de la presente invención, las partículas según la invención pueden tener además poros que se desvíen en forma y/o tamaño de los poros según los párrafos anteriores.

20 [0022] En una realización de la presente invención, las partículas según la invención también pueden tener uno o más poros cerrados además de los poros abiertos.

[0023] Las partículas según la invención comprenden al menos un polímero orgánico.

[0024] El polímero orgánico se selecciona de poliuretanos que, además de los grupos uretano, también tienen grupos urea.

25 [0025] En una realización de la presente invención, los poliuretanos se seleccionan de aquellos que tienen un total de otros grupos urea por grupo de uretano (media numérica) en el intervalo de 0,01 a 10, preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 5.

30 [0026] En una realización de la presente invención, los poliuretanos se seleccionan de aquellos que tienen grupos de óxido de monoalquilpolialquileño. Los óxidos de monoalquilpolialquileño se obtienen generalmente por alcoxilación de moléculas iniciadoras monovalentes de bajo peso molecular, en particular de alcanos  $C_1$ - $C_{10}$ , como metanol, etanol o n-butanol, en donde como agente de alcoxilación se usan preferiblemente óxido de etileno o mezclas de óxido de etileno con otros óxidos de alquileño, en particular óxido de propileno, y pueden incorporarse durante la síntesis de poliuretano en poliuretanos. El óxido de monoalquilpolialquileño usado tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico de 250 a 10.000 g/mol, más preferiblemente de 400 a 5.000 g/mol.

35 [0027] Otro objeto de la presente invención son dispersiones acuosas que contienen partículas según la invención.

[0028] En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención contienen partículas según la invención en el intervalo del 5 al 60% en peso.

40 [0029] En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención contienen, además de partículas según la invención, partículas que no tienen poros con un diámetro en el intervalo del 1 al 90% del diámetro de partícula y una profundidad de al menos el 10% del diámetro de partícula.

[0030] En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención contienen, además de partículas según la invención, partículas que tienen un diámetro en el intervalo de 50 nm a menos de un micrómetro.

45 [0031] En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención contienen, además de partículas según la invención, partículas que tienen un diámetro en el intervalo de 50 nm a menos de un micrómetro y, además, partículas que no contienen poros con un diámetro en el intervalo del 1 al 90% del diámetro de partícula y tienen una profundidad de al menos el 10% del diámetro de partícula.

[0032] En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención contienen, además de partículas según la invención, partículas que tienen un diámetro en el intervalo de 50 nm hasta por debajo de un micrómetro y no tienen poros con un diámetro en el intervalo del 1 al 90% del diámetro de partícula y una profundidad de al menos el 10% del diámetro de partícula.

5 [0033] Las partículas presentes además de las partículas según la invención en dispersiones acuosas según la invención son preferiblemente de un polímero orgánico. Particularmente preferidas también son aquellas del mismo o esencialmente el mismo polímero que las partículas según la invención.

10 [0034] En el contexto de la presente invención, los polímeros esencialmente iguales pueden diferir entre sí en la composición, por ejemplo en las proporciones relativas de comonómeros incorporados o en el peso molecular del polímero orgánico en cuestión.

[0035] Si las dispersiones acuosas según la invención contienen partículas adicionales además de las partículas según la invención, estas tienen, preferiblemente, un contenido de sólidos en el intervalo del 5 al 80% en peso en total.

15 [0036] Si las dispersiones acuosas según la invención contienen partículas adicionales además de las partículas según la invención, se prefiere que la proporción de partículas según la invención sea al menos el 10% en peso, preferiblemente al menos el 20% en peso, más preferiblemente al menos el 30% en peso y con especial preferencia al menos el 40% en peso, sobre la base de la cantidad total de partículas contenidas en la dispersión acuosa de la invención.

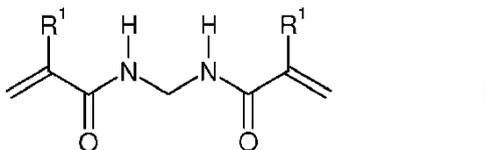
20 [0037] En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención también pueden comprender uno o más aditivos, por ejemplo biocidas, (co)polímeros (aglutinantes) formadores de película, espesantes o tensioactivos.

25 [0038] Los biocidas adecuados son, por ejemplo, 1,2-benzisotiazolin-3-ona ("BIT") (comercializado con la marca Proxel® de la empresa Avecia Lim.) y sus sales de metales alcalinos. Otros biocidas adecuados son 2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("MIT") y 5-cloro-2-metil-2H-isotiazol-3-ona ("CIT"). En general, de 10 a 150 ppm de biocida son suficientes, sobre la base de la dispersión acuosa total según la invención.

30 [0039] Los aglutinantes adecuados son, por ejemplo, poliacrilatos y poliuretanos formadores de película, por ejemplo, aquellos poliacrilatos que comprenden ácido (met)acrílico en forma polimerizada y al menos un comonómero, como N-metilol(met)acrilamida, glicidil(met)acrilamida o acetoacetil(met)acrilato. Se pueden encontrar ejemplos de aglutinantes particularmente adecuados en WO 2003/23071. Se pueden encontrar ejemplos de poliuretanos adecuados en EP-A 0 437 742 y en DE-A 42 31 034.

[0040] Los espesantes adecuados son, por ejemplo, copolímeros reticulables a base de ácido acrílico y acrilamida y espesantes a base de poliuretano o polivinilpirrolidona o (co)polímeros de acrilato. También son adecuados los denominados espesantes asociativos, por ejemplo, a base de poliuretanos, poliureas y polioles de poliéter hidrófobos/hidrófilos.

35 [0041] Ejemplos preferidos de espesantes son copolímeros con un 85 a 95% en peso de ácido acrílico, un 4 a 14% en peso de acrilamida y opcionalmente hasta un 1% en peso, preferiblemente un 0,01 a 0,5% en peso de un derivado de (met)acrilamida de fórmula I



40 con pesos moleculares  $M_w$  en el intervalo de 100.000 a 200.000 g/mol, donde  $R^1$  se selecciona de metilo y preferiblemente hidrógeno.

[0042] Otros componentes adecuados pueden ser uno o más tensioactivos, que pueden ser aniónicos, catiónicos, anfóteros o preferiblemente no iónicos.

45 [0043] Los tensioactivos aniónicos adecuados son, por ejemplo, sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo (radical alquilo:  $C_8$  a  $C_{12}$ ), de alcoholes etoxilados o de monoésteres de ácido sulfúrico (grado de etoxilación: 4 a 30, radical alquilo:  $C_{12}$ - $C_{18}$ ) y alquilfenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 50, radical alquilo:  $C_4$ - $C_{12}$ ), de ácidos alquilsulfónicos (radical alquilo:  $C_{12}$ - $C_{18}$ ) y de ácidos alquilarilsulfónicos (radical alquilo:  $C_9$ - $C_{18}$ ).

[0044] Los tensioactivos catiónicos adecuados son generalmente un radical alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, aralquilo o heterocíclico que contiene sales de amonio primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, sales de alcanolammonio, sales de piridinio, sales de imidazolinio, sales de oxazolinio, sales de morfolinio, sales de tiazolinio así como sales de óxidos de amina, sales de quinolinio, sales de isoquinolinio, sales de tropililo, sales de sulfonio y sales de fosfonio. Los ejemplos conocidos incluyen acetato de dodecilamonio o el hidrocloreuro correspondiente, los cloruros o acetatos de los diversos éster de ácido 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilparafínico, cloruro de N-cetilpiridinio, sulfato de N-laurilpiridinio así como bromuro de N-cetil-N,N,N-trimetilamonio, bromuro de N-dodecil-N,N,N-trimetilamonio, cloruro de N,N-diestearil-N,N-dimetilamonio y el tensioactivo gemini de dibromuro de N,N'-(laurildimetil)etilendiamina. Se pueden encontrar muchos otros ejemplos en H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1981 y en McCutcheon, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

[0045] Los tensioactivos no iónicos adecuados son, por ejemplo, mono-, di- y tri-alkuifenoles etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 50, radical alquilo: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) así como alcoholes grasos etoxilados (grado de etoxilación: 3 a 80; radical alquilo: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>). Ejemplos son los de la marca Lutensol® de BASF SE y los de la marca Triton® de Union Carbide.

[0046] En una realización preferida de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención comprenden uno o más componentes adicionales, por ejemplo condensados de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, proteínas o cargas a base de sustancias inorgánicas o preferiblemente orgánicas.

[0047] En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención pueden contener uno o más pigmentos, preferiblemente uno o más pigmentos negros.

[0048] En una realización preferida de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención contienen menos del 2% en peso de partículas inorgánicas. Se prefiere particularmente no añadir partículas inorgánicas a las dispersiones acuosas según la invención.

[0049] En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención comprenden de 5 a 30, preferiblemente al menos el 10% en peso de partículas según la invención, opcionalmente de 1 a 20, preferiblemente al menos el 3% en peso de polímero formador de película, de 0,05 a 5, preferiblemente de 0,2 a 2% en peso de espesante, en cada caso sobre la base de la dispersión acuosa total según la invención.

[0050] En una realización de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención tienen un contenido total de sólidos en el intervalo del 10 al 50%, preferiblemente del 15 al 40%.

[0051] Otro objeto de la presente invención es el uso de partículas según la invención o de dispersiones acuosas según la invención para revestir sustratos. Otro objeto de la presente invención es un método para revestir sustratos con partículas según la invención o con dispersiones acuosas.

[0052] Los sustratos se pueden seleccionar, por ejemplo, de metales, vidrio, plásticos y preferiblemente de sustratos fibrosos, por ejemplo papel, cartulina, cartón, madera, textiles y, en particular, cuero e imitaciones de cuero, en donde el término imitación de cuero también incluye cuero reconstituido y alcántara y el término cuero también incluye serraje. Por cuero se entiende la piel curtida, hidrofobizada y engrasada de animales muertos, por ejemplo, de bovinos, ternera, ciervo, cerdo, cabra, canguro u oveja. El cuero puede estar hecho de pieles de animales sacrificados o de pieles de animales que han sido cazados o que han muerto por causas naturales, como enfermedades, accidentes o peleas con otros animales.

[0053] En el contexto de la presente invención, es irrelevante que el cuero sea curtido con ayuda de agentes de curtido con cromo o sin cromo.

[0054] Por revestimiento debe entenderse que las partículas según la invención influyen en la topografía de la superficie del sustrato revestido y que una proporción significativa de partículas según la invención se encuentra en la superficie recubierta. Por lo tanto, las superficies recubiertas según la invención tienen un efecto extremadamente mate.

[0055] En una realización de la presente invención, solo se reviste la superficie del sustrato que es visible cuando se usa el sustrato revestido, dejando las otras superficies sustancialmente sin revestir. Si, por ejemplo, se va a revestir cuero según la invención, es preferible recubrir la cara de la flor del cuero y dejar la cara de carnaza sin recubrir.

[0056] El revestimiento según la invención puede llevarse a cabo mediante métodos conocidos *per se*, por ejemplo, revestimiento con rodillo (aplicación con rodillo), aplicación con brochas, atomización, la denominada "pulverización sin aire", impresión, laminado, felpado, cepillado, rociadura o pulverización. Después de aplicar las partículas según la invención se puede proceder al secado, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 60 a 80 °C, y luego

al planchado, por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 90 a 160 °C. También se puede planchar hidráulicamente, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 70 a 100 °C. Existen dispositivos convencionales para planchar en cuestión, como las máquinas de planchado continuo.

5 [0057] En una realización de la presente invención, se aplican de 2 a 30 g de dispersión acuosa según la invención por m<sup>2</sup> de superficie del sustrato, en particular superficie del cuero, en donde la cantidad/m<sup>2</sup> de dispersión acuosa se adapta al uso previsto del sustrato, en particular se adapta al cuero y en donde los respectivos datos en g/m<sup>2</sup> se basan en el contenido de sólidos de la dispersión acuosa en cuestión según la invención. Así se prefiere de 2 a 15 g/m<sup>2</sup> para cuero para muebles y de 5 a 30 g/m<sup>2</sup> para cuero para piezas interiores de automóviles.

10 [0058] Otro objeto de la presente invención es un método para fabricar las partículas según la invención, también denominado en el contexto de la presente invención como método de fabricación según la invención.

[0059] El método comprende las siguientes etapas:

- 15 a) reacción de al menos un diol polimérico con un exceso de diisocianato seleccionado de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos y opcionalmente al menos otro diol,  
 b) reacción con al menos una diamina alifática o cicloalifática,  
 c) reacción con al menos una diamina o diol que tiene al menos un grupo iónico o ionizable en medio acuoso,  
 d) adición de agua,  
 e) reacción con al menos un di- o poliisocianato dispersable en agua,  
 f) reacción con al menos una poliamina alifática.

20 [0060] En una realización de la presente invención, los dioles poliméricos tienen un peso molecular medio M<sub>n</sub> de al menos 500 g/mol.

25 [0061] Como dioles poliméricos pueden mencionarse los polioles de poliéster y los polioles de poliéter divalentes o polivalentes, prefiriéndose los divalentes. Los polioles de poliéter adecuados son preferiblemente dioles de poliéter, como los obtenidos, por ejemplo, mediante enlace catalizado por trifluoruro de boro de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclohidrina consigo mismo o entre sí o mediante la adición de estos compuestos, individualmente o mezclados, a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos como agua, alcoholes polivalentes o aminas como 1,2-etandiol, propandiol-(1,3), 1,2- o 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano o anilina. Además se usan preferiblemente como dioles polimericos los poliéter-1,3-dioles, por ejemplo el alcoxilado en un grupo OH trimetilolpropano, cuya cadena de óxido de alquileo se completa con un radical alquilo que contiene de 1 a 18 átomos de carbono.

30 [0062] Los dioles poliméricos preferidos son: polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrahidrofurano (poli-THF).

35 [0063] Especialmente preferidos son los polioles de poliéter seleccionados entre: polietilenglicol con un peso molecular medio (M<sub>n</sub>) en el intervalo de 500 a 9.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 500 a 6.000 g/mol, poli-1,2-propilenglicol o poli-1,3-propanodiol con un peso molecular medio (M<sub>n</sub>) en el intervalo de 500 a 6.000, preferiblemente de 600 a 4.000 g/mol, poli-THF con un peso molecular medio (M<sub>n</sub>) en el intervalo de 500 a 5.000, preferiblemente de 600 a 3.000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 750 a 2.500 g/mol.

[0064] Otros dioles poliméricos preferidos son polioles de poliéster (dioles de poliéster) y dioles de policarbonato.

40 [0065] Los polioles de poliéster adecuados son, en particular, los productos de reacción de alcoholes polivalentes con ácidos carboxílicos polibásicos conocidos *per se*, y el componente alcohólico se usa en exceso. Los ácidos carboxílicos polibásicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, heterocíclicos o etilénicamente insaturados y opcionalmente tienen átomos de halógeno como sustituyentes. En lugar de ácidos carboxílicos polibásicos también pueden esterificarse sus anhídridos. Los preferidos son los polioles de poliéster de dioles y ácidos dicarboxílicos. Como ejemplos de ácidos carboxílicos polibásicos adecuados cabe nombrar: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico,  
 45 anhídrido de ácido endo-metil-tetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico o ácido fumárico. Como exceso de alcoholes polivalentes cabe mencionar: 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,4-but-2-endiol, 1,4- but-2-indiol, 1,5-pentandiol y sus isómeros posicionales, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, 1,4-bis-hidroxi-metil-ciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil) propano, 2-metil-1,3-propandiol, 2,2-dimetilpropan-1,3-diol (neopentilglicol), glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano ("TMP"), 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,6-hexantriol, 1,2,4-butantriol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol,  
 50 polietilenglicol con un peso molecular medio (M<sub>n</sub>) en el intervalo de 375 a 900 g/mol, preferiblemente de 375 a 700 g/mol, poli-1,2-propilenglicol o poli-1,3-propandiol con un peso molecular medio (M<sub>n</sub>) en el intervalo de 134 a 1200 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 134 a 900 g/mol, poli-THF con un peso molecular medio (M<sub>n</sub>) en el intervalo de 162 a 2000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 375 a 1500 g/mol, con especial preferencia 375 a  
 55 700 g/mol.

- 5 [0066] En una realización de la presente invención, el diol de poliéster usado es un poliéster preparado a partir de al menos dos ácidos dicarboxílicos diferentes y al menos un alcohol polivalente. En una realización de la presente invención, el diol de poliéster usado es un poliéster preparado a partir de un ácido dicarboxílico y al menos dos alcoholes polivalentes diferentes. En otra realización de la presente invención, el diol de poliéster usado es un poliéster preparado a partir de al menos dos ácidos dicarboxílicos y al menos dos alcoholes polivalentes.
- 10 [0067] Otros polioles de poliéster adecuados son los productos de adición de lactonas o mezclas de lactonas a los alcoholes divalentes utilizados como moléculas iniciadoras. Ejemplos de lactonas preferidas son  $\epsilon$ -caprolactona,  $\delta$ -valerolactona,  $\beta$ -propiolactona,  $\gamma$ -butirolactona o metil- $\epsilon$ -caprolactona. Las moléculas iniciadoras adecuadas son, en particular, los alcoholes divalentes de bajo peso molecular ya mencionados como componentes para los polioles de poliéster, en particular 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,4-but-2-endiol, 1,4-but-2-indiol, 1,2-pentandiol, 1,5-pentandiol y sus isómeros posicionales, 1,2-hexandiol, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, 1,4-bis-hidroxi-metil-ciclohexano, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2-metil-1,3-propandiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol.
- 15 [0068] En una realización de la presente invención, los dioles de policarbonato se seleccionan de aquellos que se pueden obtener, por ejemplo, de fosgeno o carbonato de difenilo y un exceso de al menos uno de los alcoholes divalentes de bajo peso molecular mencionados como componentes para los polioles de poliéster mencionados anteriormente.
- [0069] En una realización de la presente invención, el diol de poliéster o el diol de policarbonato tiene un peso molecular medio  $M_n$  en el intervalo de 500 y 5.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 800 a 3.000 g/mol.
- 20 [0070] El reactivo en la etapa (a) es diisocianato, en adelante también llamado diisocianato (A), en exceso de grupos isocianato, basado en la suma de grupos hidroxilo de diol polimérico y grupos amino de diamina (B) y diamina (C) o diol (C).
- [0071] En una realización de la presente invención, el término diisocianato (A) también incluye poliisocianatos.
- 25 [0072] En una realización de la presente invención, el exceso de grupos isocianato, sobre la base de la suma de grupos hidroxilo de diol polimérico y opcionalmente otro diol, se encuentra en el intervalo de  $NCO/(OH+NH)$  de 2 a 1 hasta 1,1 a 1, preferiblemente 1,5 a 1 hasta 1,15 a 1.
- 30 [0073] Los diisocianatos (A) se seleccionan de diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos. Ejemplos son los diisocianatos de tetrametil-xilileno (TMXDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de trimetilhexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI) así como poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, alofanato, isocianurato, uretano o biuret derivados. Particularmente preferidos son el diisocianato de hexametileno (HDI) y el diisocianato de isoforona (IPDI).
- 35 [0074] En una realización de la presente invención, se pueden usar uno o más monoisocianatos además del diisocianato (A), por ejemplo isocianato de fenilo. Sin embargo, se prefiere usar solo una pequeña cantidad, por ejemplo con un porcentaje molar del 1 al 5% de monoisocianato, sobre la base del diisocianato (A). Se prefiere particularmente no usar monoisocianato.
- 40 [0075] En una realización de la presente invención, en la etapa (a), además del diol polimérico, se emplea al menos otro diol. El diol adicional puede ser preferiblemente diol de bajo peso molecular, por ejemplo con un peso molecular en el intervalo de 50 a 499 g/mol. Los dioles adicionales adecuados para la etapa (a) son seleccionados de 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,4-but-2-endiol, 1,4-but-2-indiol, 1,5-pentandiol y sus isómeros posicionales, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, 1,4-bis-hidroxi-metil-ciclohexano, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano, 2-metil-1,3-propandiol, neopentilglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol y tripopilenglicol.
- [0076] En una realización de la presente invención, en la etapa (a) se emplean de 0,1 a 10 moles de diol adicional por mol de diol polimérico, preferiblemente de 0,2 a 5 moles.
- 45 [0077] En una realización de la presente invención, en la etapa (a), además del diol polimérico y diisocianato (A), se usa al menos un triol o al menos un alcohol con al menos 4 grupos hidroxilo por molécula. Los ejemplos son glicerol, 1,2,4-butantriol, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilopropano y 1,1,1-trimetilobutano.
- 50 [0078] En una realización de la presente invención, en la etapa (a), además de diol polimérico y diisocianato (A), se usa del 0,1 al 10% en peso de triol o alcohol con al menos 4 grupos hidroxilo por molécula, sobre la base del diol polimérico.
- [0079] En una realización de la presente invención, en la etapa (a), además del diol polimérico y diisocianato (A), se emplea al menos un óxido de monoalquilpolialquilenos. Los óxidos de monoalquilpolialquilenos se obtienen

5 generalmente por alcoxilación de moléculas iniciadoras monovalentes de bajo peso molecular, en particular de alcanos  $C_1$ - $C_{10}$ , como metanol, etanol o n-butanol, en donde como agente de alcoxilación se usan preferiblemente óxido de etileno o mezclas de óxido de etileno con otros óxidos de alquileo, en particular óxido de propileno. En el caso de una alcoxilación con mezclas de óxido de alquileo, estas contienen ventajosamente un porcentaje molar de al menos 40, con especial ventaja al menos 65% de óxido de etileno, sobre la base del óxido de alquileo. El óxido de monoalquilpolialquileo usado tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico de 500 a 10.000 g/mol, más preferiblemente de 1.000 a 5.000 g/mol.

[0080] En una realización de la presente invención, en la etapa (a) se emplea óxido de monoalquilpolialquileo con un porcentaje molar en el intervalo de 0,01 a 10%, sobre la base del diol polimérico.

10 [0081] Si, además de diol polimérico, se usan otro diol, triol, óxido de monoalquilpolialquileo y/o alcohol con al menos 4 grupos hidroxilo por molécula en la etapa (a), el término "exceso" se refiere a la suma de todos los grupos hidroxilo de los reactivos de diisocianato (A).

15 [0082] La reacción en la etapa (a) se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente o mezcla de disolventes. Los disolventes preferidos son disolventes orgánicos, por ejemplo éteres, cetonas o hidrocarburos aromáticos. Los disolventes adecuados son preferiblemente apróticos. Ejemplos adecuados son acetona, tetrahidrofurano, butanona, dietilcetona, metilisobutilcetona (MIBK), metiletilcetona (MEK), carbonatos orgánicos cíclicos o de cadena abierta, por ejemplo carbonato de dietilo o N-alquilpirrolidona, en particular N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona. También son adecuadas la dimetilformamida, dimetilacetamida y dietilformamida.

20 [0083] En una realización de la presente invención, la reacción en la etapa (a) se lleva a cabo a temperaturas de 20 a 160 °C, preferiblemente de 50 a 100 °C.

25 [0084] En una realización de la presente invención, la reacción en la etapa (a) se inicia mezclando juntos diol polimérico y diisocianato (A) y opcionalmente reactivos adicionales, tales como monoalquilpolietilenglicol, y opcionalmente con disolvente y/o catalizador. En este caso, es posible añadir varios reactivos tales como diol polimérico y diisocianato (A) y también disolventes en una o más porciones. La mezcla se puede hacer, por ejemplo, agitando.

[0085] En una realización de la presente invención, en la etapa (a) la duración de la reacción se encuentra entre una y 24 horas, preferiblemente entre 2 y 10 horas.

30 [0086] Preferiblemente, la reacción en la etapa (a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados son catalizadores conocidos por la química del poliuretano, por ejemplo, compuestos organoestánicos como el dilaurato de dibutilestano o éster de ácido titánico como el tetra-n-butilortotitanato. Los catalizadores particularmente adecuados son sales de ácido carboxílico de metales alcalinos, en particular sales de ácido monocarboxílico de metales alcalinos. Se prefiere particularmente acetato de rubidio y acetato de cesio. Cantidades adecuadas son, por ejemplo, cantidades de 10 a 100 ppm, sobre la base de la mezcla de reacción de diisocianato sin disolvente.

35 [0087] Las sales de ácido carboxílico de metales alcalinos se pueden añadir en forma sólida, pero preferiblemente en forma disuelta. Los disolventes adecuados son disolventes apróticos polares o disolventes próticos. Ejemplos de disolventes adecuados son los alcoholes; son particularmente adecuados los polioles ya que también se usan como estructuras para poliuretanos, tales como etano, propano y butanodioles.

40 [0088] En la etapa (b) la reacción se lleva a cabo con al menos una diamina alifática o cicloalifática, preferiblemente con una diamina que tiene dos grupos amino primarios por molécula, también llamada diamina (B).

45 [0089] En una realización de la presente invención, la diamina (B) se selecciona de diaminas alifáticas y preferiblemente cicloalifáticas. Así, en el contexto de la presente invención, las diaminas (B) que denotan un grupo amino unido directamente a un radical hidrocarbonado cíclico y un grupo amino que está unido a un grupo alquilo o grupo alquileo se denominan diaminas cicloalifáticas (B). En cambio, las diaminas (B), cuyos grupos amino están unidos a grupos alquilo o grupos alquileo que no forman parte de un anillo, se denominan diaminas alifáticas (B).

[0090] Ejemplos de diaminas alifáticas (B) son etilendiamina, 1,3-propanodiamina, 1,6-diaminohexano y 1,12-dodecanodiamina.

[0091] Ejemplos de diaminas cicloalifáticas (B) son 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina, IPDA), ciclohexano-1,4-diamina y 4,4'-di(aminociclohexil)-metano.

50 [0092] En una realización de la presente invención, se añade diamina (B) a la mezcla de reacción de la etapa (a).

- [0093] La diamina (B) se puede añadir en forma pura. Preferiblemente, sin embargo, se añade diamina (B) disuelta en un disolvente. Los disolventes utilizados son los disolventes mencionados anteriormente. Preferiblemente, se usan acetona, MEK y THF. Además, el agua es adecuada como disolvente. La cantidad de disolvente es del 10 al 1000% en peso, sobre la base de la diamina (B), preferiblemente del 50 al 500% en peso.
- 5 [0094] En una realización de la presente invención, la reacción en la etapa (b) se lleva a cabo a temperaturas de 20 a 160 °C, preferiblemente de 25 a 80 °C.
- [0095] En una realización de la presente invención, durante la etapa (b), se puede añadir diisocianato adicional diferente o preferiblemente igual al diisocianato (A).
- 10 [0096] En la etapa (c), se hace reaccionar al menos una diamina o diol, en el contexto de la presente invención también diamina (C) o diol (C), que tienen al menos un grupo iónico o ionizable en un medio acuoso.
- [0097] Preferiblemente, la diamina (C) es una diamina alifática. Preferiblemente, el diol (C) es un diol alifático.
- [0098] En una realización de la presente invención, los grupos iónicos son grupos aniónicos. Ejemplo preferido es el grupo ácido sulfónico.
- 15 [0099] En una realización de la presente invención, los grupos que son ionizables en un medio acuoso son grupos que pueden escindir un protón en un medio acuoso, por ejemplo a valores de pH en el intervalo de 7 o superior. Particularmente preferido es el grupo ácido carboxílico.
- [0100] En una realización de la presente invención, la diamina (C) o el diol (C) están presentes como ácido libre. En otra realización de la presente invención, la diamina (C) o el diol (C) están presentes como una sal. Como contraiones son adecuados, por ejemplo, los cationes de metales alcalinos, preferiblemente K<sup>+</sup> y especialmente Na<sup>+</sup>. Otros contraiones adecuados son los cationes de aminas terciarias, por ejemplo los cationes de tri-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alquilaminas y los cationes de etanolaminas terciarias como por ejemplo los cationes de N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquildietanolaminas, de N,N-di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiletanolamina y de trietanolamina.
- 20 [0101] Ejemplos de diaminas (C) adecuadas son ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico y ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o sus sales de metales alcalinos, en particular sales de sodio.
- 25 [0102] Ejemplos de dioles (C) adecuados son ácido 1,1-dimetilolpropiónico, ácido 1,1-dimetilolbutírico y ácido tartárico.
- [0103] En una realización de la presente invención, se usa diamina (C) o diol (C) en cantidades tales que el polímero orgánico se encuentre en el intervalo de 30 a 150 mmol/kg, sobre la base de la masa total del polímero orgánico, preferiblemente de 50 a 120, más preferiblemente de 50 a 100 mmol/kg, con la diamina (C) o el diol (C) incorporados.
- 30 [0104] En una realización de la presente invención, se añade diamina (C) o diol (C) a la mezcla de reacción de la etapa (b).
- [0105] En una realización de la presente invención, durante la etapa (c), se puede añadir diisocianato adicional diferente o preferiblemente igual al diisocianato (A).
- 35 [0106] En una realización de la presente invención, la reacción en la etapa (c) se lleva a cabo a temperaturas de 20 a 160 °C, preferiblemente de 25 a 80 °C.
- [0107] La reacción en la etapa (a), (b) o (c) se puede llevar a cabo en cada caso a presión atmosférica o a presión elevada, por ejemplo, de 1,1 a 10 bar. Se prefiere la presión atmosférica.
- 40 [0108] En una realización de la presente invención, se puede añadir durante la etapa (b) y/o durante la etapa (c) un disolvente igual o diferente al disolvente usado en la etapa (a). El disolvente añadido en la etapa (b) y la etapa (c) es preferiblemente un disolvente aprótico polar, en particular cetona, por ejemplo acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona (MIBK) o dietil-cetona.
- [0109] En la etapa (d) se añade agua.
- 45 [0110] Después de la adición de agua, el disolvente utilizado se puede eliminar, por ejemplo, por destilación. En otra realización de la presente invención, el disolvente utilizado no se elimina hasta después de la etapa (f), que se describe a continuación.

[0111] En una realización de la presente invención, se realiza la mezcla de forma vigorosa durante la adición de agua, por ejemplo mediante agitación.

[0112] En una realización de la presente invención, se realiza la mezcla de forma vigorosa durante la adición de agua y la eliminación del disolvente, por ejemplo mediante agitación.

- 5 [0113] La cantidad añadida de agua en la etapa (d) se mide normalmente de modo que la dispersión acuosa disponible final, en particular después de la etapa (f) (véase más abajo) tenga un contenido de sólidos del 5 al 60% en peso.
- [0114] En la etapa (e), se hace reaccionar al menos un diisocianato dispersable en agua o preferiblemente poliisocianato, en lo sucesivo también denominado poliisocianato (E) para abreviar.
- 10 [0115] En una realización de la presente invención, el poliisocianato (E) se selecciona de isocianuratos, biuretos o alofanatos de diisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de hexametileno (HDI) o diisocianato de isofofrona (IPDI), que se hacen reaccionar con un compuesto hidrófilo, por ejemplo un éter alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de polietilenglicol, por ejemplo, con polietilenglicol monometiléter con un peso molecular medio numérico en el intervalo de 500 a 10.000 g/mol, preferiblemente a 2.000 g/mol.
- 15 [0116] En una realización de la presente invención se selecciona poliisocianato (E) de isocianuratos, biuretos o alofanatos de diisocianatos alifáticos, tales como HDI o IPDI, que se hacen reaccionar con un compuesto hidrófilo, por ejemplo un polietilenglicol, por ejemplo con un polietilenglicol de peso molecular medio numérico en el intervalo de 250 a 10.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 5.000 g/mol y luego con otro diisocianato, por ejemplo TDI, IPDI o IDH.
- 20 [0117] En una realización de la presente invención, el poliisocianato (E) se selecciona de isocianuratos, biuretos o alofanatos de diisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de hexametileno (HDI) o diisocianato de isofofrona (IPDI), que se mezclan o se hacen reaccionar con un uretano de un diisocianato, como TDI o IPDI, y un compuesto hidrofílico, por ejemplo, éter alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de polietilenglicol, por ejemplo, con polietilenglicol monometiléter con un peso molecular medio numérico en el intervalo de 500 a 10.000 g/mol, preferiblemente hasta 2.000 g/mol.
- 25 [0118] En una realización de la presente invención, se usa del 0 al 20% en peso, preferiblemente del 0,1 al 15% en peso, sobre la base del peso total del polímero, de poliisocianato (E).
- [0119] En la etapa (f), se hace reaccionar al menos una poliamina alifática o cicloalifática. En el contexto de la presente solicitud, por poliaminas alifáticas o cicloalifáticas se entiende diaminas alifáticas o cicloalifáticas, triaminas alifáticas o cicloalifáticas y compuestos alifáticos o cicloalifáticos con 4 o más grupos amino por molécula;
- 30 se prefieren los compuestos alifáticos o cicloalifáticos con dos o tres grupos amino por molécula. Ejemplos de poliaminas alifáticas y cicloalifáticas adecuadas son dietilentriamina, triilentetramina, isofofrondiamina y hexametildiamina.
- [0120] En una realización de la presente invención, la cantidad de poliamina en la etapa (f) se selecciona de modo que se usen, por mol de grupos isocianato de diisocianato (A), de 0,01 a 0,5, preferiblemente de 0,01 a 0,4 moles
- 35 de grupos amino de poliamina alifática o cicloalifática.
- [0121] La secuencia de los etapas (a) a (f) del método de fabricación según la invención se puede variar dentro de ciertos límites. Para ello se debe tener cuidado en realizar la etapa (a) antes que la etapa (d).
- [0122] En una realización preferida de la presente invención, el método de fabricación según la invención se realiza
- 40 llevando a cabo las etapas según la siguiente secuencia: Etapa (a), Etapa (b), Etapa (c), Etapa (d), Etapa (e), Etapa (f).
- [0123] En otra realización preferida de la presente invención, el método de fabricación según la invención se realiza llevando a cabo las etapas según la siguiente secuencia: Etapa (a), Etapa (c), Etapa (b), Etapa (d), Etapa (e), Etapa (f).
- [0124] En otra realización preferida de la presente invención, el método de fabricación según la invención se realiza
- 45 llevando a cabo las etapas según la siguiente secuencia: Etapa (a), Etapa (b), Etapa (c), Etapa (d), Etapa (f), Etapa (e).
- [0125] En otra realización preferida de la presente invención, el método de fabricación según la invención se realiza llevando a cabo las etapas según la siguiente secuencia: Etapa (a), Etapa (c), Etapa (b), Etapa (d), Etapa (f), Etapa (e).

[0126] En otra realización de la presente invención, el método de fabricación según la invención se realiza llevando a cabo las etapas según la siguiente secuencia: Etapa (a), Etapa (c), Etapa (d), Etapa (b), Etapa (f), Etapa (e).

[0127] En otra realización de la presente invención, el método de fabricación según la invención se realiza llevando a cabo las etapas según la siguiente secuencia: Etapa (a), Etapa (c), Etapa (d), Etapa (b), Etapa (e), Etapa (f).

5 [0128] Al llevar a cabo el método de fabricación según la invención, se obtienen dispersiones acuosas según la invención.

10 [0129] En una realización de la presente invención es posible aislar partículas según la invención de las dispersiones acuosas según la invención, por ejemplo por filtración o por evaporación del agua, en particular por secado por pulverización. Sin embargo, en muchos casos, es preferible usar dispersiones acuosas según la invención, opcionalmente provistas de aditivos, sin aislamiento adicional de las partículas según la invención para revestir sustratos.

15 [0130] Otro objeto de la presente invención son sustratos revestidos con las partículas según la invención. Los sustratos revestidos según la invención son preferiblemente sustratos fibrosos, en particular cuero o imitaciones de cuero. Los sustratos revestidos según la invención, en particular el cuero revestido según la invención tienen un efecto mate particularmente elevado y, por lo tanto, son particularmente adecuados para piezas interiores de automóviles, ya sea como tales o como componentes. Además, tienen un agarre particularmente agradable.

[0131] La invención se explicará mediante ejemplos prácticos.

#### I. Fabricación de partículas según la invención

##### I.1 Fabricación de partículas P.1 según la invención en forma de dispersión acuosa D.1 según la invención

20 [0132] En un matraz de 3 L equipado con agitador, termómetro y refrigerante de reflujo se incorporan 400 g (0,20 mol) de poli-THF con un peso molecular medio numérico de 2.000 g/mol, 2,25 g de un óxido de polietileno iniciado con n-butanol con un peso molecular medio numérico de 3.000 g/mol, 110 g de acetona y 0,2 g de una solución de acetato de cesio al 10% en peso en 1,4-butandiol y se calienta a 50 °C. A esto se añadieron 112,6 g (0,67 mol) de HDI y se agitó a 77 °C durante 150 minutos. Luego se diluyó con 840 g de acetona y se enfrió a 30 °C. El contenido de NCO se determinó por titulación al 2,70% en peso (calculado: 2,68% en peso). A la mezcla de reacción se añadieron 4,75 g adicionales de HDI y se agitó durante 5 minutos. Luego, se añadió una solución de 51,0 g (0,30 mol) de isoforonodiamina (IPDA) disuelta en 50 g de agua y se agitó durante 5 minutos. Posteriormente, se añadieron 20,5 g de sal de PUD (sal de sodio del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico) y se agitó durante 5 minutos. A continuación se añadieron 750 g de agua y luego 120 g de una emulsión al 50% en peso de un diisocianato de hexametileno trimérico modificado emulsionable con agua según el Ejemplo 4 de DE 40 36 927 A1.

[0133] Después de 5 minutos, se añadió una solución de 21,0 g (0,12 mol) de IPDA y 8,2 g (0,08 mol) de dietilentriamina (DETA) en 65 g de agua. Seguidamente la acetona se destiló a presión reducida. Se obtuvo la dispersión acuosa (D.1) según la invención con un contenido de sólidos del 40% en peso.

35 [0134] La distribución del diámetro de partícula en función del volumen se determinó mediante difracción láser en un analizador Mastersizer S de la empresa Malvern. Se descubrió que:

el diámetro de un total del 10% de las partículas fue menor de 6 µm,  
 el diámetro de un total del 50% de las partículas fue menor de 12,5 µm,  
 el diámetro de un total del 90% de las partículas fue menor de 21 µm.  
 Las partículas con un diámetro mayor de 24 µm no fueron detectables.

40 [0135] En la Figura 1 se muestra una micrografía electrónica de las partículas P.1 según la invención (sobre cuero L.1).

##### I.2 Fabricación de partículas P.2 según la invención en forma de dispersión acuosa D.2 según la invención

45 [0136] En un matraz de 3 L equipado con agitador, termómetro y refrigerante de reflujo se incorporan 400 g (0,20 mol) de PTHF con un peso molecular medio numérico de 2.000 g/mol, 1,50 g de un óxido de polietileno iniciado con n-butanol con un peso molecular medio numérico de 3.000 g/mol, 3,0 g de 1,1,1-trimetilolpropano, 100 g de acetona y 0,2 g de una solución de acetato de cesio al 10% en peso en 1,4-butandiol y se calienta a 50 °C. A esto se añadieron 118,2 g (0,704 mol) de HDI y se agitó a 77 °C durante 150 minutos. Luego se diluyó con 850 g de acetona y se enfrió a 30 °C. El contenido de NCO se determinó por titulación al 2,70% en peso (calculado: 2,69% en peso). Luego, se añadió una solución de 51,0 g (0,30 mol) de IPDA disuelta en 50 g de agua y se agitó durante 5 minutos. Posteriormente se añadieron 20,5 g de sal de PUD y se agitó durante 5 minutos. A continuación se

## ES 2 742 349 T3

añadieron 750 g de agua y luego 120 g de una emulsión al 50% en peso de un diisocianato de hexametileno trimérico modificado emulsionable con agua según el Ejemplo 4 de DE 40 36 927 A1.

5 [0137] Después de 5 minutos, se añadió una solución de 21,0 g (0,12 mol) de IPDA y 8,2 g (0,08 mol) de dietilentriamina (DETA) en 65 g de agua. Seguidamente la acetona se destiló a presión reducida. Se obtuvo la dispersión acuosa (D.2) según la invención con un contenido de sólidos del 40% en peso.

[0138] La distribución del diámetro de partícula en función del volumen se determinó mediante difracción láser en un analizador Mastersizer S de la empresa Malvern. Se descubrió que:

10 el diámetro de un total del 10% de las partículas fue menor de 5  $\mu\text{m}$ ,  
el diámetro de un total del 50% de las partículas fue menor de 8  $\mu\text{m}$ ,  
el diámetro de un total del 90% de las partículas fue menor de 13  $\mu\text{m}$ .

[0139] Las partículas con un diámetro mayor de 20  $\mu\text{m}$  no fueron detectables.

### II. Revestimiento de cuero

#### II.1 Preparación de formulaciones de revestimiento, aditivos

15 [0140] Procedimiento general: Cada 100 g de la dispersión acuosa del Ejemplo I.1 o I.2 según la invención se mezclaron con aditivos (véase más adelante) y se completaron hasta 250 ml con agua. Con la solución espesante de II. se ajustó la viscosidad a 28 s de tiempo de flujo según la norma DIN 53211/4 mm. Esto proporcionó soluciones para rociadura listas para usar según la Tabla 1.

Tabla 1: Composiciones de soluciones para rociadura SPF.1 y SPF.2

Ingrediente	SPF.1	SPF.2
Dispersión de I.1	100 g	-
Dispersión de I.2	-	100 g
Aditivo 1	15 g	15 g
Aditivo 2	12 g	12 g
Aditivo 3	1 g	1 g
Agua destilada	Hasta completar 250 ml	Hasta completar 250 ml
Solución espesante	Establecer tiempo de flujo en 28 s	Establecer tiempo de flujo en 28 s

[0141] Aditivos por 100 g de dispersión acuosa de I.1 o I.2 según la invención:

20 Aditivo 1: 15 g de una emulsión al 70% en peso de un diisocianato de hexametileno emulsionable con agua según el Ejemplo 2 de EP 0 697 424

Aditivo 2: 12 g de una dispersión acuosa al 40% en peso de un polidimetilsiloxano (dimetilpolisiloxano) y un tridecanol etoxilado (1:1)

25 Aditivo 3: 1 g de una mezcla de polietilenglicol y  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{-O}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$  etoxilado y tridecanol etoxilado (1:1)

[0142] La solución espesante empleada fue en cada caso una formulación acuosa que comprendía:

40% en peso de un poliuretano preparado a partir de etilenglicol y diisocianato de trimetilhexametileno

20% en peso de dietilenglicol mono-n-butiléter ("butildiglicol")

40% en peso de agua

#### 30 II.2 Revestimiento de cuero

[0143] Se aplicaron 2 rociaduras con la solución de rociadura correspondiente con secado intermedio a piel de vaca curtida al Cr uniformemente imprimada. Para ello, se aplicó respectivamente una rociadura a unas piezas de 1,4 y 1,2 g/ DIN A4 y cada una se secó durante 10 minutos a 80 °C en un horno de convección. Se obtuvieron las pieles revestidas L.1 a L.4 según la invención.

35 [0144] Se evaluaron las siguientes propiedades de las pieles L.1 y L.2 según la invención: brillo, medido con el medidor de brillo de la empresa Lange, en un ángulo de 60° y 85°; repulido, también con medición del brillo

## ES 2 742 349 T3

después de 2.000x de frotación en seco con el probador de solidez al frotamiento VESLIC; aspecto óptico, especialmente profundidad de negro en cueros negros usando la escala Cielab (valores DL); tacto, manual.

- 5 [0145] Las pieles según la invención mostraron, en particular después de dicho proceso de frotación en seco, valores de brillo significativamente más bajos que las pruebas comparativas y, por lo tanto, una diferencia menor en el brillo antes/después de la frotación en seco. Cuanto más bajo es el brillo, más bajo es el repulido.
- [0146] El nivel de brillo a 60° fue del 0,3%, el nivel de brillo a 85° fue del 0,4%. El nivel de brillo después de 2000 frotados (en seco) a 60° fue de 0,9%; a 85° fue de 0,5%, medido con un medidor de brillo REFO 3D de la empresa Lange según el manual de instrucciones.
- 10 [0147] La profundidad del negro se midió por comparación con un cuero negro conocido (de hecho aquí debería describirse como se hizo) y mostró valores DL en la escala Cielab consistentemente negativos y una colorística también más negra.
- [0148] Figuras 1 y 2: fotografías de cuero revestido L.1 según la invención. Método de toma de imágenes: microscopía electrónica de barrido con SE (electrones secundarios, imágenes a una energía del haz primario de 2kV).
- 15 [0149] Figuras 1 y 2: micrografías electrónicas de barrido de cuero L.1 según la invención, matizado con partículas según la invención del Ejemplo I.1.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Partículas esféricas que tienen un diámetro medio (media volumétrica) en el intervalo de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , que comprenden al menos un polímero orgánico, en donde las partículas tienen uno o más poros abiertos que tienen un diámetro en el intervalo del 1 al 90% del diámetro de la partícula y tienen una profundidad de al menos el 10% del diámetro de partícula, en donde dicho polímero orgánico se selecciona de poliuretanos que tienen grupos urea y se fabrican sustancialmente usando diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, obtenible a través del método según una de las reivindicaciones 10 a 12.
2. Partículas según la reivindicación 1 caracterizadas por que las partículas tienen un intervalo de 1 a 25 poros abiertos de media.
- 10 3. Partículas según la reivindicación 1 o 2 caracterizadas por que los poros tienen una forma sustancialmente cilíndrica o cónica.
4. Dispersiones acuosas que contienen partículas esféricas según una de las reivindicaciones 1 a 3.
- 15 5. Dispersiones acuosas según la reivindicación 4 caracterizadas por que además contienen partículas que no tienen poros con un diámetro en el intervalo del 1 al 90% del diámetro de partícula y una profundidad de al menos el 10% del diámetro de partícula.
6. Dispersiones acuosas según la reivindicación 4 o 5 caracterizadas por que además contienen partículas que tienen un diámetro en el intervalo de 50 nm a menos de un micrómetro.
7. Uso de partículas esféricas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 o de dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 4 a 6 para revestir sustratos.
- 20 8. Uso según la reivindicación 7, caracterizado por que los sustratos se seleccionan de metal, vidrio, plástico y sustratos fibrosos.
9. Uso según la reivindicación 8 caracterizado por que los sustratos fibrosos se seleccionan de papel, textil, cuero e imitaciones de cuero.
- 25 10. Método para fabricar partículas esféricas que tienen un diámetro medio (media volumétrica) en el intervalo de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , que comprenden al menos un polímero orgánico, en donde las partículas tienen uno o más poros abiertos que tienen un diámetro en el intervalo del 1 al 90% del diámetro de la partícula y tienen una profundidad de al menos el 10% del diámetro de partícula, en donde dicho polímero orgánico se selecciona de poliuretanos que tienen grupos urea y se fabrican sustancialmente usando diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos o dispersiones acuosas que contienen estas partículas esféricas y que comprende seis etapas:
  - 30 a) reacción de al menos un diol polimérico con un exceso de diisocianato seleccionado de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos y opcionalmente al menos otro diol,
  - b) reacción con al menos una diamina alifática o cicloalifática,
  - c) reacción con al menos una diamina o diol que tiene al menos un grupo iónico o ionizable en medio acuoso,
  - d) adición de agua,
  - 35 e) reacción con al menos un di- o poliisocianato dispersable en agua,
  - f) reacción con al menos una poliamina alifática.
11. Método según la reivindicación 10 caracterizado por que en la etapa (a) se usa como catalizador al menos una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico alifático.
- 40 12. Método según la reivindicación 10 u 11 caracterizado por que en la etapa (c) se usa diamina o diol en cantidades tales que el polímero orgánico contiene diamina (C) o diol (C) incorporados en el intervalo de 30 a 150 mmol/kg, sobre la base de su masa total.
13. Cuero revestido con partículas esféricas según una de las reivindicaciones 1 a 3.
14. Uso de cuero según la reivindicación 13 para piezas interiores de automóviles.

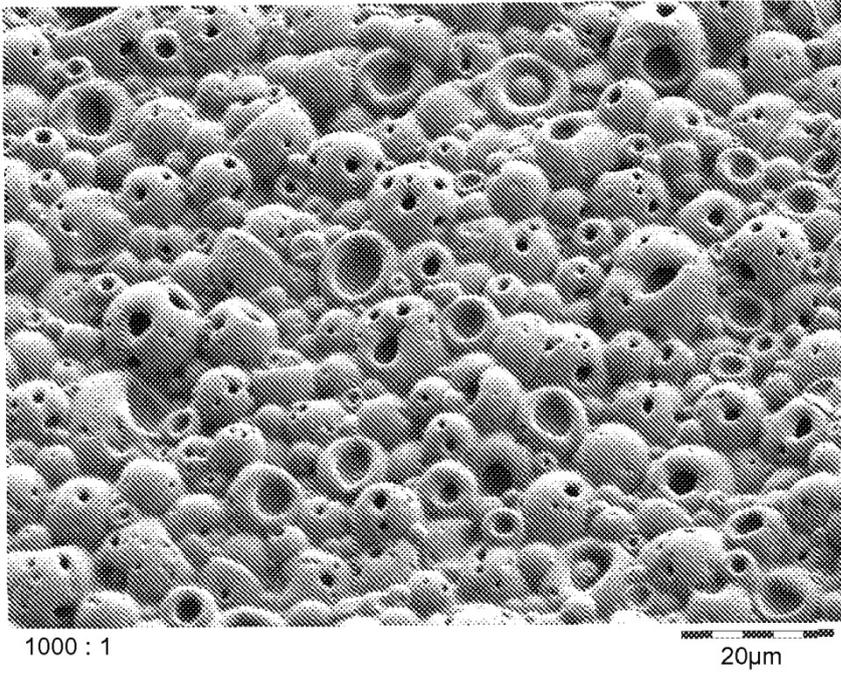


Fig. 1 04c1k SE

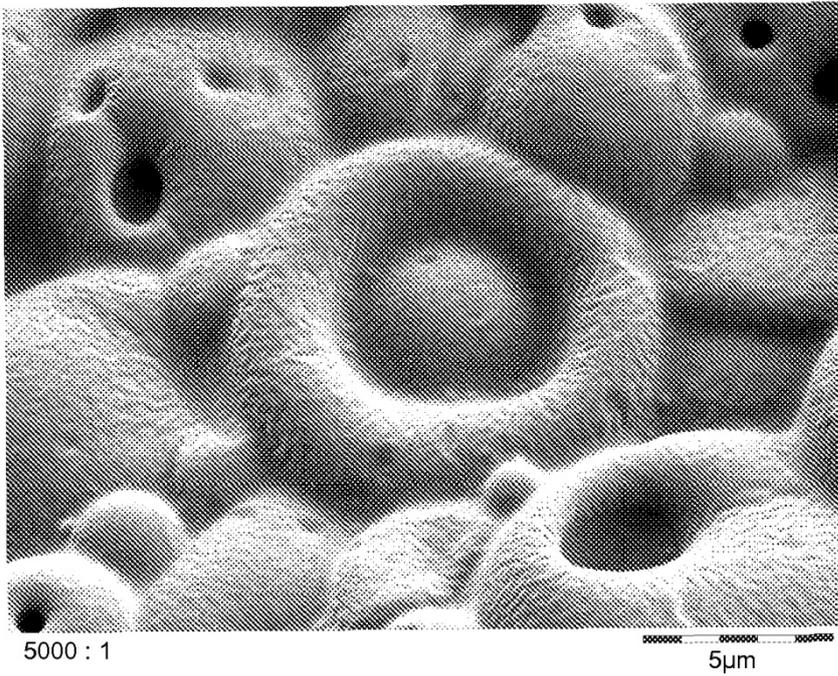


Fig. 2 04f5k SE