

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 030**

51 Int. Cl.:

D06N 3/00 (2006.01)

D06N 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2012 PCT/EP2012/067635**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13041397**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2012 E 12769048 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 2758586**

54 Título: **Cuero artificial con propiedades de resistencia a la flexión mejoradas**

30 Prioridad:

21.09.2011 WO PCT/CN2011/079951

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

02.02.2021

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**REDL, FRANZ XAVER;
EMGE, ANDREAS;
FENG, YUEXIA;
CHEN, CHEUN-GWO;
YANG, XIAO-KUN y
REESE, OLIVER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 804 030 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

Cuero artificial con propiedades de resistencia a la flexión mejoradas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de cuero artificial que comprende un recubrimiento superior, una capa de poliuretano y una capa de sustrato opcional, comprendiendo dicho procedimiento i) proporcionar una capa de liberación, ii) aplicar una o más de una capa de un recubrimiento superior a la capa de liberación hasta un grosor de capa de recubrimiento superior global en el intervalo de entre 1 y 500 μm , iii) aplicar primeros componentes del sistema de poliuretano que comprenden un componente de isocianato (A) y un componente de poliol (B) al recubrimiento superior para formar una primera capa de poliuretano, en el que el componente de isocianato (A) comprende prepolímeros de poliisocianato que tienen un contenido de NCO en el intervalo de entre el 10 y el 25% en peso, el componente de poliol (B) comprende un polieterol y/o poliésterol y en el que el índice de isocianato de los primeros componentes del sistema de poliuretano está en el intervalo de entre 101 y 140, iv) aplicar opcionalmente componentes del sistema de poliuretano adicionales a la primera capa de poliuretano para formar capas de poliuretano adicionales, v) aplicar opcionalmente una capa de sustrato a los componentes del sistema de poliuretano, vi) curar los componentes del sistema de poliuretano para formar una capa de poliuretano y vii) separar la capa de liberación del recubrimiento superior, en el que el grosor global de la primera y opcionalmente capas de poliuretano adicionales está en el intervalo de entre 0,01 y 20 mm y los componentes del sistema de poliuretano están libres de disolvente. La presente invención se refiere además a un cuero artificial que puede obtenerse mediante un procedimiento de este tipo y al uso del cuero artificial como materiales superiores para calzado, textiles y/o muebles.

20 El uso de resinas de poliuretano para la producción de cuero artificial se conoce, por ejemplo, porque el documento EP 1143063 describe resinas adecuadas. La técnica anterior emplea además normalmente dos procedimientos para la producción de cuero artificial, concretamente, el "procedimiento en seco" y el "procedimiento en húmedo". Normalmente se usan resinas de poliuretano en el procedimiento en seco y suspensiones de poliuretano en el procedimiento en húmedo. Lo que los dos procedimientos tienen en común es que son técnicamente inconvenientes, entre otras cosas porque deben usarse cantidades apreciables de disolvente para disolver las resinas de poliuretano y la suspensión de poliuretano, respectivamente. El procedimiento en húmedo implica aplicar la disolución de poliuretano a un papel de liberación, pasarla a través de un baño de coagulación y luego curarla, mientras que en el procedimiento en seco la disolución de poliuretano aplicada se cura evaporando el disolvente.

Lo que es desventajoso acerca de estos procedimientos es particularmente el gran consumo de disolventes, que daña el medio ambiente.

30 El documento EP 1 861 251 describe un procedimiento sin disolventes para la producción de cuero artificial aplicando un componente de isocianato y un componente de poliol a una capa de liberación y curando estos componentes del sistema de poliuretano para formar el poliuretano. El cuero artificial según el documento EP 1861251 tiene excelentes propiedades mecánicas y es sencillo de producir. Cuando un cuero artificial tal como se describe en el documento EP 1861251 necesita mejora, es con respecto a su constitución de superficie, tal como brillo, color y resistencia.

35 El documento US2010/239846 describe un cuero artificial que comprende una capa de poliuretano protectora (= recubrimiento superior), una capa superficial de poliuretano hecha de una composición libre de disolvente que comprende un prepolímero de isocianato y un componente de poliol.

40 El documento EP1927466 da a conocer un producto de cuero artificial que comprende una capa portadora hecha de un material textil o de PVC, poliolefina o una espuma de poliuretano y una capa superior de poliuretano. Después de la aplicación de la capa superior obtenida de la reacción de poliol e isocianato y el curado de la capa superior, se aplica una capa portadora terminada, opcionalmente pegándola a la capa superior. Después de separar el producto obtenido del papel de liberación, puede aplicarse un recubrimiento de laca sobre el recubrimiento superior. Según los ejemplos, el recubrimiento superior de D2 tiene un índice de isocianato de 122.

45 El documento EP 1696073 da a conocer un material de lámina similar al cuero que incluye un sustrato fibroso y una capa de película elastomérica que están unidos entre sí con un compuesto de silicio que contiene una capa adhesiva soluble en agua o dispersable en agua de un polímero adhesivo.

La constitución de superficie del cuero artificial mejora normalmente mediante el uso de un recubrimiento superior.

50 Más particularmente, cuando va a usarse cuero artificial como material superior para calzado, sin embargo, las propiedades mecánicas y visuales del cuero artificial tienen que cumplir requisitos muy altos que exceden lo que puede lograrse únicamente mediante el uso de un recubrimiento superior.

El problema abordado por la presente invención era, por tanto, el de proporcionar un cuero artificial que pueda obtenerse de una manera respetuosa con el medio ambiente y que tenga muy buenas propiedades mecánicas, tales como propiedades de resistencia a la flexión, mientras se garantiza una muy buena adherencia del recubrimiento superior y el poliuretano.

55 Este problema se soluciona mediante un cuero artificial que comprende un recubrimiento superior, una capa de poliuretano y una capa de sustrato opcional y que puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende i)

- proporcionar una capa de liberación, ii) aplicar una o más de una capa de un recubrimiento superior a la capa de liberación hasta un grosor de capa de recubrimiento superior global en el intervalo de entre 1 y 500 μm , iii) aplicar primeros componentes del sistema de poliuretano que comprenden un componente de isocianato (A) y un componente de polioliol (B) al recubrimiento superior para formar una primera capa de poliuretano, en el que el componente de isocianato (A) comprende prepolímeros de poliisocianato que tienen un contenido de NCO en el intervalo de entre el 10 y el 25% en peso, el componente de polioliol (B) comprende un polieterol y/o poliésterol y en el que el índice de isocianato de los componentes del sistema de poliuretano adicionales está en el intervalo de entre 101 y 140, iv) aplicar opcionalmente componentes del sistema de poliuretano adicionales a la primera capa de poliuretano para formar capas de poliuretano adicionales, v) aplicar opcionalmente una capa de sustrato a los componentes del sistema de poliuretano, vi) curar los componentes del sistema de poliuretano para formar una capa de poliuretano y vii) separar la capa de liberación del recubrimiento superior, en el que el grosor global de la primera y opcionalmente capas de poliuretano adicionales está en el intervalo de entre 0,01 y 20 mm, preferiblemente en el intervalo de entre 0,05 y 10 mm y más preferiblemente en el intervalo de entre 0,1 y 5 mm y los componentes del sistema de poliuretano están libres de disolvente.
- 15 La presente invención proporciona además un procedimiento para la producción de cuero artificial que comprende un recubrimiento superior, una capa de poliuretano y una capa de sustrato opcional, comprendiendo dicho procedimiento i) proporcionar una capa de liberación, ii) aplicar una o más de una capa de un recubrimiento superior a la capa de liberación hasta un grosor de capa de recubrimiento superior global en el intervalo de entre 1 y 500 μm , iii) aplicar primeros componentes del sistema de poliuretano que comprenden un componente de isocianato (A) y un componente de polioliol (B) al recubrimiento superior para formar una primera capa de poliuretano, en el que el componente de isocianato (A) comprende prepolímeros de poliisocianato que tienen un contenido de NCO en el intervalo de entre el 10 y el 25% en peso, el componente de polioliol (B) comprende un polieterol y/o poliésterol y en el que el índice de isocianato de los primeros componentes del sistema de poliuretano está en el intervalo de entre 101 y 140, iv) aplicar opcionalmente componentes del sistema de poliuretano adicionales a la primera capa de poliuretano para formar capas de poliuretano adicionales, v) aplicar opcionalmente una capa de sustrato a los componentes del sistema de poliuretano, vi) curar los componentes del sistema de poliuretano para formar una capa de poliuretano, y vii) separar la capa de liberación del recubrimiento superior, en el que el grosor global de la primera y opcionalmente capas de poliuretano adicionales está en el intervalo de entre 0,01 y 20 mm y los componentes del sistema de poliuretano están libres de disolvente.
- 30 El procedimiento de la presente invención comprende una capa de liberación en la etapa i). En principio, cualquier capa es útil como capa de liberación que permita que los componentes del sistema de poliuretano se apliquen a la misma y reaccionen para formar poliuretano y el poliuretano resultante se separe de nuevo de la capa de liberación.
- El grosor de la capa de liberación está normalmente en el intervalo de entre 0,001 milímetros (mm) y 10 mm, preferiblemente en el intervalo de entre 0,01 mm y 5 mm y más particularmente en el intervalo de entre 0,1 mm y 2 mm.
- 35 Las capas de liberación adecuadas se conocen normalmente en la técnica relevante como "papel de liberación". Ejemplos de capas de liberación adecuadas son capas, por ejemplo, láminas, de metal, plástico o papel.
- En una realización preferida, la capa de liberación usada es una capa de papel opcionalmente recubierta con un plástico. Preferiblemente, la capa de papel en este caso está recubierta con una poliolefina, preferiblemente polipropileno. Alternativamente, la capa de papel está recubierta preferiblemente con silicona.
- 40 En una realización alternativa preferida, la capa de liberación usada es una capa de PET (= poli(tereftalato de etileno)) opcionalmente recubierta con un plástico. Preferiblemente, la capa de PET está recubierta en este caso con una poliolefina, preferiblemente polipropileno. Alternativamente, la capa de PET está recubierta preferiblemente con silicona.
- Ejemplos de capas de liberación adecuadas están comercialmente disponibles. Los ejemplos de fabricantes reconocidos en la técnica relevante incluyen Warren (Sappi, EE.UU.), Binda (Italia), Arjo Wiggins (RU/EE.UU.) y Lintec (Japón).
- 45 Las capas de liberación usadas pueden tener una superficie lisa o irregular. El tipo de capa de liberación depende de la superficie deseada para la capa de polímero resultante del procedimiento de la presente invención. Cuando se desea que una capa de poliuretano resultante tenga una superficie lisa, la capa de liberación tendrá asimismo una superficie lisa. Cuando se desea que una capa de poliuretano resultante tenga una superficie irregular o estampada, la capa de liberación tendrá asimismo una superficie irregular o estampada.
- 50 Preferiblemente, la capa de liberación está estampada de manera que el producto tiene una flor de cuero.
- La etapa ii) comprende aplicar un recubrimiento superior a la capa de liberación. Los recubrimientos superiores usados pueden ser del tipo normalmente usado en la producción de cuero o imitaciones de cuero. Estos comprenden recubrimientos superiores a base de poliuretano, tales como recubrimientos de poliuretano en base disolvente o recubrimientos de dispersión de poliuretano en base acuosa, preferiblemente recubrimientos de dispersión de poliuretano en base acuosa. Los recubrimientos adecuados pueden basarse en un poliuretano a base de MDI-poliuretano lineal y están en un estado de disolución en DMF, por ejemplo. Asimismo, son concebibles recubrimientos basados en isocianatos alifáticos y poliésteres o poliéteres. Estos recubrimientos pueden curarse mediante la adición de

- agentes de curado, por ejemplo, mediante la adición de agente de curado a base de carbodiimida. La cantidad de agente de curado añadida controla la dureza del recubrimiento superior obtenido. La dureza del recubrimiento superior se adapta preferiblemente a la dureza de la capa de poliuretano. Preferiblemente, los recubrimientos de poliuretano comprenden agentes de adición, tales como colorantes o pigmentos. Tales recubrimientos de poliuretano se describen, por ejemplo, en los documentos EP1905789 y WO2009112168. Ejemplos de recubrimientos de poliuretano en base acuosa son Astacin® PR y Astacin® PW de BASF SE o Impranil® de Bayer Material Science. Puede aplicarse una capa de recubrimiento o pueden aplicarse dos o más capas de recubrimiento una encima de otra, en cuyo caso los materiales de partida para producir las capas de recubrimiento respectivas pueden ser iguales o diferentes. Estos recubrimientos se aplican preferiblemente pulverizando la capa de liberación o mediante recubrimiento con cuchilla.
- 5
- 10 El grosor global de las capas de recubrimientos aplicadas a la capa de liberación está en el intervalo de entre 1 y 500 μm , preferiblemente en el intervalo de entre 5 y 100 μm y más preferiblemente en el intervalo de entre 10 y 90 μm .
- La capa de recubrimiento se seca preferiblemente, por ejemplo, permitiendo que se evapore instantáneamente o calentando, antes de que se apliquen los componentes del sistema de poliuretano. En el caso en que se aplican dos o más capas de recubrimiento superior, es particularmente preferible secar las capas aplicadas antes de que se aplique la capa de recubrimiento superior posterior.
- 15
- La aplicación de los primeros componentes del sistema de poliuretano para producir la primera capa de poliuretano y también de los componentes del sistema de poliuretano adicionales opcionales se realiza preferiblemente de manera uniforme, es decir, los componentes del sistema de poliuretano se aplican de manera que toda la superficie de la capa de liberación se cubre con componentes del sistema de poliuretano.
- 20
- Los componentes del sistema de poliuretano pueden aplicarse generalmente usando cualquier método mediante el cual sea posible aplicar una capa de componentes del sistema de poliuretano que pueden curarse a una capa de poliuretano de grosor adecuado. Los componentes del sistema de poliuretano se aplican preferiblemente mediante colada o pulverización.
- La colada se refiere normalmente a la aplicación del material líquido (componentes del sistema de poliuretano) por medio de un cabezal de mezclado. Es preferible usar cabezales de mezclado comúnmente empleados que funcionan bajo alta o baja presión; por ejemplo, se usan Puromats de Krauss Maffei o Hennecke como unidad de medición. El material se aplica preferiblemente en una corriente laminar de material.
- 25
- Preferiblemente, el material aplicado se extiende hasta un grosor de capa homogéneo mediante recubrimiento con cuchilla con raspadores, por ejemplo, espátulas. El material puede aplicarse también adicionalmente por medio de boquillas de rendija ancha.
- 30
- La pulverización se refiere a la aplicación del material líquido por medio de un cabezal de pulverización. El cabezal de pulverización atomiza preferiblemente el material en gotitas y más particularmente en gotitas finas. En el procedimiento se forma preferiblemente un chorro de pulverización con forma de abanico. Es preferible en este caso que los componentes del sistema de poliuretano se apliquen por pulverización en forma de partículas (partículas que están preferiblemente en forma de gotitas, que tienen un diámetro de partícula en el intervalo de entre 1 y 500 μm y más preferiblemente en el intervalo de entre 10 y 100 μm).
- 35
- Los componentes del sistema de poliuretano se aplican normalmente en el procedimiento de la presente invención en una cantidad tal que la capa de poliuretano resultante tiene un grosor en el intervalo de entre 0,01 milímetros (mm) y 20 mm, preferiblemente en el intervalo de entre 0,05 mm y 10 mm y más preferiblemente en el intervalo de entre 0,1 mm y 5 mm. El grosor global de la primera capa de poliuretano y de capas de poliuretano adicionales opcionales es menor de 20 mm, preferiblemente en el intervalo de entre 0,05 y 10 mm y más preferiblemente en el intervalo de entre 0,1 mm y 5 mm. Esto no incluye el grosor de recubrimiento superior incluso cuando el recubrimiento superior es un recubrimiento superior a base de poliuretano.
- 40
- El término componentes del sistema de poliuretano normalmente comprende un componente de isocianato (A) y un componente de polioli (B).
- 45
- El componente de isocianato (A) comprende poliisocianatos (a). Los poliisocianatos usados comprenden los di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y, más particularmente, aromáticos habituales. Se da preferencia a usar diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI) y mezclas de diisocianato de difenilmetano y poliisocianatos de polifenileno-polimetileno (MDI polimérico), y especialmente diisocianato de difenilmetano (MDI monomérico).
- 50
- Los isocianatos o también prepolímeros de isocianato descritos a continuación en el presente documento pueden estar también en un estado modificado, por ejemplo, a través de incorporación de grupos uretidiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida o alofanato. Además, es posible usar combinaciones de los diversos isocianatos. Se usan preferiblemente isocianatos modificados con carbodiimida. Se usan preferiblemente en una cantidad del 1% al 20% en peso y más preferiblemente en una cantidad del 2% al 10% en peso, basándose en el peso global del componente de isocianato (A).
- 55

- Los poliisocianatos (a) se emplean en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros se conocen en la técnica anterior. Se preparan de una manera convencional haciendo reaccionar los poliisocianatos descritos anteriormente (a) con compuestos descritos a continuación en el presente documento que tienen átomos de hidrógeno reactivos con isocianato (b) para formar el prepolímero. La reacción puede llevarse a cabo, por ejemplo, a temperaturas de aproximadamente 80°C. La razón de polioliol/poliisocianato se elige generalmente de manera que el contenido de NCO del prepolímero esté en el intervalo de entre el 10% y el 25% en peso.
- Una mezcla que comprende diisocianato de difenilmetano y politetrahidrofurano (PTHF), especialmente PTHF que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de entre 1000 y 2500, se usa con preferencia particular como componente de isocianato (A). El contenido de NCO de esta mezcla está preferiblemente en el intervalo de entre el 8% y el 22% y más preferiblemente en el intervalo de entre el 10% y el 20%.
- El componente de polioliol (B) comprende polieteroles y/o poliesteroles. Estos se conocen comúnmente y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch Poliuretane" Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, 2ª edición 1983, capítulo 3.1.1. Son designaciones alternativas asimismo habituales en la técnica relevante poliéter polioles o alcoholes de poliéter por un lado y poliéster polioles o alcoholes de poliéster por el otro.
- Cuando se emplean poliesteroles, estos se obtienen normalmente mediante condensación de alcoholes polifuncionales que tienen desde 2 hasta 12 átomos de carbono, preferiblemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polifuncionales que tienen desde 2 hasta 12 átomos de carbono, siendo ejemplos ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalenodicarboxílicos isoméricos.
- Cuando se emplean polieteroles, estos se obtienen generalmente mediante métodos conocidos, por ejemplo, por polimerización aniónica usando hidróxidos de metales alcalinos como catalizadores y con adición de una molécula iniciadora que comprende múltiples átomos de hidrógeno reactivos en unión, a partir de uno o más óxidos de alquileno seleccionados de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO), óxido de butileno y tetrahidrofurano.
- Los polieteroles útiles (b) incluyen además los denominados polieteroles de baja insaturación. Polioles de baja insaturación para los fines de esta invención son más particularmente alcoholes de poliéter que comprenden menos de 0,02 meq./g y preferiblemente menos de 0,01 meq./g de compuestos insaturados. Los alcoholes de poliéter de este tipo se obtienen por medio de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno y mezclas de los mismos sobre al menos alcoholes difuncionales en presencia de los denominados catalizadores de cianuro de metal dobles.
- Los óxidos de alquileno pueden usarse individualmente, de manera alternativa en sucesión o como mezclas. El uso de una mezcla de EO-PO conduce a un poliéter polioliol que tiene unidades de PO/EO distribuidas al azar. Es posible comenzar usando una mezcla de PO-EO y luego, antes de la terminación de la polimerización, continuar usando tan solo PO o EO, siendo entonces el producto un poliéter polioliol que tiene un extremo de PO o, respectivamente, un extremo de EO.
- Las moléculas iniciadoras usadas son normalmente compuestos NH- u OH-funcionales tales como agua, aminas o alcoholes. Se da preferencia al uso de alcoholes di- a hexahidroxilados, tales como etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol y/o sorbitol.
- Es preferible además usar polieteroles obtenidos mediante polimerización por apertura de anillo de tetrahidrofurano. Estos politetrahidrofuranos tienen preferiblemente una funcionalidad de aproximadamente 2. Tienen además preferiblemente un peso molecular promedio en número en el intervalo de entre 500 y 4000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de entre 700 y 3000 g/mol y más preferiblemente en el intervalo de entre 900 y 2500 g/mol. El politetrahidrofurano (= PTHF) también se conoce en la técnica relevante con las designaciones tetrametilenglicol (= PTMG), politetrametilenglicol éter (= PTMEG) o poli(óxidos de tetrametileno) (= PTMO).
- Además de los poliéter polioles anteriormente mencionados, el componente de polioliol (B) puede comprender también agentes de extensión de cadena habituales, por los cuales esta invención entiende compuestos que tienen 2 o más átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y pesos moleculares en el intervalo de entre 42 y menos de 400 g/mol.
- En una realización preferida, el componente de polioliol (B) comprende uno o más constituyentes seleccionados de
- (b-1) un polioliol, preferiblemente un poliéter polioliol, que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de entre 500 g/mol y menos de 3000 g/mol
- (b-2) un polioliol, preferiblemente un poliéter polioliol, que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de entre 3000 g/mol y 8000 g/mol
- (b-3) un agente de extensión de cadena que tiene un peso molecular de menos de 400 g/mol.
- En una realización preferida, el componente (b-1) comprende un polieterol o un poliesterol, más preferiblemente un poliéter polioliol, que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de entre 500 y menos de 3000 g/mol,

ES 2 804 030 T3

- preferiblemente en el intervalo de entre 800 y 2500 g/mol y más preferiblemente en el intervalo de entre 1000 y 2200 g/mol como componentes (b1).
- 5 Los componentes (b-1) tienen normalmente una funcionalidad promedio de 1,8 a 3, más preferiblemente de 1,9 a 2,1 y especialmente de 2,0. La funcionalidad en este caso se refiere a la "funcionalidad OH teórica" calculada a partir de la funcionalidad de las moléculas iniciadoras usadas.
- Se usa más preferiblemente politetrahydrofurano como componente (b-1). Más particularmente, se usa politetrahydrofurano que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de entre 1000 y 2000 g/mol.
- 10 Los componentes (b-1) están presentes normalmente en el componente (B) en una cantidad de desde el 30% hasta el 100% en peso y preferiblemente desde el 50% hasta el 90% en peso, basándose en el peso global de compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos con isocianato (b).
- En una realización preferida, los componentes (b2) utilizan un polieterol o un poliesterol y más preferiblemente un poliéter polioliol que tiene un peso molecular promedio en número en el intervalo de entre 3000 y 8000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de entre 3500 y 7000 g/mol y más preferiblemente en el intervalo de entre 4000 y 6000 g/mol como compuesto que tiene átomos de hidrógeno reactivos con isocianato (b).
- 15 Los componentes (b-2) tienen normalmente una funcionalidad promedio de 1,9 a 6, más preferiblemente de 2,3 a 4 y especialmente de 3,0. La funcionalidad en este caso se refiere a la "funcionalidad OH teórica" calculada a partir de la funcionalidad de las moléculas iniciadoras usadas.
- El componente (b-2) es más preferiblemente un poliéter polioliol que puede obtenerse mediante propoxilación y/o etoxilación de glicerol o trimetilolpropano, especialmente con un bloque de extremo de EO. Este poliéter polioliol tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número en el intervalo de entre 4500 y 6000 g/mol.
- 20 El componente (b-2) está presente normalmente en el componente (B) en una cantidad de desde el 5% hasta el 80% en peso y preferiblemente desde el 10% hasta el 30% en peso, basándose en el peso global de compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos con isocianato (b).
- El componente de polioliol (B) puede comprender además agentes de extensión de cadena como componente (b-3). Los agentes de extensión de cadena adecuados son compuestos que tienen dos o más átomos de hidrógeno reactivos con isocianato y un peso molecular por debajo de 400 g/mol y se conocen en la técnica anterior. Se da preferencia a usar alcoholes 2-funcionales que tienen pesos moleculares por debajo de 400 g/mol y especialmente en el intervalo de entre 60 y 150 g/mol. Son ejemplos etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol. Se usa preferiblemente 1,4-butanodiol.
- 25 El agente de extensión de cadena se usa normalmente en una cantidad de desde el 2% hasta el 25% en peso, preferiblemente desde el 3% hasta el 13% en peso y más preferiblemente desde el 3% hasta el 20% en peso, basándose en el peso global de compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos con isocianato (b).
- En una realización preferida, la reacción de los componentes del sistema de poliuretano (A) y (B) tiene lugar en ausencia de un agente de soplado. La capa de poliuretano resultante será entonces un poliuretano compacto. El poliuretano compacto en el contexto de esta invención se refiere a poliuretanos obtenidos sin adición de agentes de soplado. La capa de poliuretano resultante en esta realización tiene normalmente una densidad en el intervalo de entre 0,6 y 1,2 kg/litro y preferiblemente en el intervalo de entre 0,8 y 1,1 kg/litro.
- 35 Tal como puede ser el caso, el componente de polioliol (b) usado puede comprender, por motivos técnicos, una pequeña proporción de agua residual. Este será particularmente el caso cuando no se usa trampa de agua como componente (e). El contenido de agua residual está preferiblemente por debajo del 0,5% en peso y más preferiblemente por debajo del 0,2% en peso, basándose en el peso global de componente (B) usado.
- En una realización alternativa, puede añadirse un agente de soplado (c) a la reacción de los componentes (A) y (B). La adición del agente de soplado conduce preferiblemente a una mejora en la transpirabilidad de la capa de poliuretano resultante. El agente de soplado (c) es preferiblemente un constituyente del componente de polioliol (B).
- 40 Los agentes de soplado útiles incluyen compuestos que actúan química o físicamente conocidos comúnmente. Los agentes de soplado físicos también incluyen gases inertes introducidos en y/o disueltos en los componentes de partida, siendo ejemplos dióxido de carbono, nitrógeno o gases nobles. Puede usarse preferiblemente agua como agente de soplado que actúa químicamente. Son ejemplos de agentes de soplado físicos hidrocarburos (ciclo)alifáticos inertes que tienen desde 4 hasta 8 átomos de carbono y que tienen preferiblemente un punto de ebullición de menos de 60°C. Son ejemplos adicionales dialquili éteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos que tienen desde 1 hasta 8 átomos de carbono. Los agentes de soplado físicos mencionados pueden usarse individualmente o en cualquier combinación entre sí.
- 45 La cantidad en la que se usa el agente de soplado está generalmente en el intervalo de entre el 0,05 y el 10% y preferiblemente en el intervalo de entre el 0,1 y el 5%, basándose en el peso global de componentes (b) a (f). La capa
- 50

de poliuretano que da como resultado esta realización tiene normalmente una densidad de 0,5 a 1,1 kg/litro y preferiblemente de 0,7 a 0,9 kg/litro.

5 Se da preferencia a usar agentes de soplado benignos para el medio ambiente que tienen un potencial de agotamiento de ozono (PAO) y potencial de calentamiento global (PCG) mínimos, basándose en 20 años, y no exceden los valores correspondientes de hidrocarburos típicos. Los agentes de soplado preferidos tienen un PAO = 0 y PCG < 15.

En una realización preferida, el componente de polioliol (B) comprende cargas (d). Las cargas habituales conocidas en el campo de la química del poliuretano son adecuadas en general. Son ejemplos de cargas adecuadas fibras de vidrio, fibras minerales, fibras naturales, tales como lino, yute o sisal, por ejemplo, escamas de vidrio, silicatos tales como mica, sales, tales como carbonato de calcio, creta o yeso.

10 Es preferible usar cargas que crean grietas en la capa de poliuretano resultante al someterse a orientación. Estas grietas conducen generalmente a transpirabilidad potenciada. Es particularmente preferible usar carbonato de calcio como carga.

Las cargas (d) se usan normalmente en una cantidad de desde el 0,5% hasta el 60% en peso y preferiblemente desde el 3% hasta el 10% en peso, basándose en el peso global de componentes (b) a (f).

15 En una realización preferida, el componente de polioliol (B) comprende trampas de agua (e). Las trampas de agua habituales conocidas en el campo de la química de poliuretano son adecuadas en general. Son ejemplos de trampas de agua adecuadas zeolitas, especialmente en forma de pastas de zeolita (siendo un ejemplo Bailith® L Paste 3A).

Las trampas de agua (e) se usan normalmente en una cantidad de desde el 1% hasta el 10% en peso y preferiblemente desde el 3% hasta el 8% en peso, basándose en el peso global de componente (B).

20 En una realización particularmente preferida, los componentes (A) y (B) incluyen desde el 40% hasta el 70% en peso de politetrahydrofurano, basándose en el peso global de componentes (A) y (B). El politetrahydrofurano en este caso tiene preferiblemente un peso molecular tal como se describió anteriormente.

En una realización preferida, la reacción de los componentes (A) y (B) tiene lugar en presencia de un catalizador (f). Este es más preferiblemente una parte constituyente del componente (B). Los catalizadores de formación de poliuretano habituales y conocidos se usan opcionalmente como catalizadores para producir las espumas de poliuretano de la presente invención, siendo ejemplos compuestos de organoestaño, tales como diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño y/o aminas fuertemente básicas tales como diazabicyclooctano, trietilamina o preferiblemente trietilendiamina o bis(N,N-dimetilaminoetil) éter.

25 El constituyente (f) se usa normalmente en una cantidad de desde el 0,01% hasta el 5% en peso y preferiblemente desde el 0,05% hasta el 4% en peso, basándose en el peso global de componentes (b) a (f).

Es ventajoso usar catalizadores activables térmicamente cuando se aplican los componentes del sistema de poliuretano mediante colada en particular.

35 Los catalizadores activables térmicamente garantizan un tiempo abierto largo para aplicar los componentes del sistema de poliuretano y aún un curado rápido a temperatura elevada. Se conocen catalizadores activables térmicamente y comprenden, por ejemplo, catalizadores de amina bloqueados con ácido, por ejemplo, bloqueados con ácido carboxílico y especialmente bloqueados con ácido fórmico, por ejemplo, catalizadores de amina terciaria, catalizadores de amina N-acetilada. Estos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de ácidos con bases, en presencia o ausencia de un disolvente. Tales catalizadores se conocen y se describen, por ejemplo, en los documentos US4582861, US4232152, US4366084, US4450246, US4617286, DE19512480, EP0989146, US6525107, US5770635. En el caso de catalizadores bloqueados con ácido, el componente de ácido usado son preferiblemente ácidos carboxílicos, particularmente ácido oleico, ácido fórmico, ácido acético, ácido etilhexílico, fenol, ácido ricinoleico, ácido linoleico y/o ácido p-toluenosulfónico. A modo de catalizadores de amina que van a bloquearse, es preferible usar trietilendiamina, dimetilamino-N-metilpiperazina, N,N-difenil-N-metilamina, bis(N,N-dimetilaminoetil) éter, N,N-dimetilaminoetoxietanol y/o DBU. Estos catalizadores bloqueados están presentes habitualmente en un disolvente/dispersante. Los glicoles, tales como propilenglicol, dipropilenglicol, etilenglicol y/o dietilenglicol, son adecuados preferiblemente como disolvente/dispersante.

45 Además de los catalizadores activables térmicamente mencionados, pueden usarse también catalizadores organometálicos, tales como acetilacetato de níquel, diisooctilmercaptoacetato de dioctilestaño o diisooctilmercaptoacetato de dibutilestaño en la colada. Es particularmente preferible que el catalizador (f) en la colada comprenda diazabicycloundeceno (DBU) bloqueado.

50 El catalizador se selecciona preferiblemente de manera que la aplicación de los componentes del sistema de poliuretano mediante colada logra un tiempo abierto de al menos un minuto, más preferiblemente al menos 10 minutos y más particularmente al menos 15 minutos a 23°C y el 50% de humedad relativa.

La reacción de los componentes (A) y (B) tiene lugar opcionalmente en presencia de agentes de adición y/o auxiliares adicionales conocidos en la producción de poliuretanos, siendo ejemplos reguladores celulares, agentes de liberación, pigmentos, compuestos tensioactivos y/o estabilizadores frente al envejecimiento o degradación oxidativa, térmica, hidrolítica o microbiana. Estos son asimismo preferiblemente una parte constituyente del componente (B).

- 5 La capa de poliuretano en este caso puede efectuarse aplicando una primera capa de componentes del sistema de poliuretano y también opcionalmente capas adicionales de componentes del sistema de poliuretano. Preferiblemente, solo se aplica una capa de componentes del sistema de poliuretano al recubrimiento superior.

10 Cuando se aplican dos o más capas de componentes del sistema de poliuretano, la segunda y cada capa adicional se aplican preferiblemente a la capa subyacente de componentes del sistema de poliuretano. Esta capa subyacente de componentes del sistema de poliuretano puede estar ya curada en un grado tal antes de aplicar una capa adicional que la capa subyacente ya no fluye; alternativamente, sin embargo, también puede fluir todavía. Preferiblemente, la capa de poliuretano subyacente en el momento de aplicar la siguiente capa de poliuretano ya no fluye sino que solo está curada en un grado tal que se adherirá a una espátula de madera cuando se pone en contacto con la misma. El curado de componentes del sistema de poliuretano puede acelerarse, por ejemplo, mediante calentamiento o mediante irradiación, por ejemplo, con radiación de microondas o radiación infrarroja.

15 Los componentes del sistema de poliuretano para formar la primera y una cualquiera de las capas de poliuretano respectivamente adicionales pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, los componentes del sistema de poliuretano para formar la primera capa de poliuretano pueden no incluir agente de soplado (c), mientras que los componentes del sistema de poliuretano para formar una de las capas de poliuretano posteriores comprenden agente de soplado (c). Las capas de poliuretano se producen preferiblemente utilizando los mismos isocianatos (a) y polioles (b) en cada caso. Es particularmente preferible que los componentes del sistema de poliuretano para formar la primera capa de poliuretano difieran de aquellos para formar la segunda capa de poliuretano en el índice de isocianato solo.

20 El procedimiento de la presente invención tiene generalmente componentes (A) y (B) que se hacen reaccionar en cantidades tales que la razón de equivalencia de la suma total de átomos de hidrógeno reactivos con grupos NCO está en el intervalo de entre 1:0,8 y 1:2 y preferiblemente en el intervalo de entre 1:0,9 y 1:1,5. Una razón de 1:1 en este caso corresponde a un índice de NCO de 100. Una característica esencial de la presente invención es que la razón de equivalencia de la suma total de átomos de hidrógeno reactivos con grupos NCO en los componentes del sistema de poliuretano para formar la capa de poliuretano que está en contacto directo con el recubrimiento superior está en el intervalo de entre 1:1,01 y 1:1,4, preferiblemente en el intervalo de entre 1:1,05 y 1:1,3 y más preferiblemente en el intervalo de entre 1:1,10 y 1:1,2, lo que corresponde a un índice de isocianato en el intervalo de entre 101 y 140, preferiblemente en el intervalo de entre 105 y 130 y más particularmente en el intervalo de entre 110 y 120.

25 En una realización preferida, los componentes del sistema de poliuretano no comprenden esencialmente disolvente. En otras palabras, no solo los componentes (a) y (b) sino también los componentes (c), (d), (e) y (f) no comprenden esencialmente disolvente. "No comprenden esencialmente disolvente" ha de entenderse que significa que, aparte de posiblemente impurezas basadas en la fabricación, no comprenden disolvente y que no se añadió disolvente a los componentes. El contenido de disolvente está, por tanto, por debajo del 1% en peso, preferiblemente por debajo del 0,1% en peso y más preferiblemente por debajo del 0,01% en peso, basándose en el peso global de los componentes (a) a (f).

30 El término "disolvente" es conocimiento común en la técnica relevante. Disolvente para los fines de la presente invención ha de entenderse en el sentido más amplio como que comprende líquidos orgánicos e inorgánicos capaces de disolver otros materiales sólidos de un modo físico. El requisito previo para que un material sea útil como disolvente es que ni el material de disolución ni el material disuelto experimenten cambios químicos en el transcurso del procedimiento de disolución. Por tanto, el componente disuelto puede recuperarse mediante métodos de separación físicos, tales como destilación, cristalización, sublimación, evaporación y/o adsorción, por ejemplo.

35 En el contexto de esta invención, los componentes del sistema de poliuretano no comprenden esencialmente disolvente orgánico. Más particularmente los componentes del sistema de poliuretano no comprenden esencialmente éter o glicol éter (tal como dietil éter, dibutil éter, anisol, dioxano, tetrahidrofurano monomérico), cetonas (tales como acetona, butanona, ciclohexanona), ésteres (tales como acetato de etilo), compuestos de nitrógeno (tales como dimetilformamida, piridina, N-metilpirrolidona, acetonitrilo), compuestos de azufre (tales como sulfuro de carbono, dimetilsulfóxido, sulfolano), compuestos nitro (tales como nitrobenzeno), (hidro)halocarbonos (tales como diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, tricloroetano, tetracloroetano, 1,2-dicloroetano, clorofluorocarbonos), hidrocarburos, preferiblemente con un punto de ebullición por encima de 60°C (tales como octano, metilciclohexano, decalina, benceno, tolueno, xileno).

40 En el contexto de esta invención, los componentes del sistema de poliuretano (A) y/o (B) pueden comprender plastificantes. En principio, pueden usarse los plastificantes generalmente habituales conocidos para polímeros. Son ejemplos de plastificantes adecuados derivados de ácido ftálico, de ácido ciclohexanodicarboxílico, ésteres alquilsulfónicos de fenol y también derivados de ácido cítrico.

La etapa opcional (v) del procedimiento según la presente invención comprende aplicar una capa de sustrato a los componentes del sistema de poliuretano. La capa de sustrato se aplica preferiblemente siempre que los componentes del sistema de poliuretano no estén curados completamente, es decir, siempre que haya todavía una reacción en curso de grupos isocianato con grupos OH.

- 5 En principio, la capa de sustrato puede ser cualquier capa capaz de formar una unión adherente con la capa de poliuretano resultante.

El grosor de la capa de sustrato está normalmente en el intervalo de entre 0,01 milímetros (mm) y 20 mm, preferiblemente en el intervalo de entre 0,1 mm y 10 mm y más particularmente en el intervalo de entre 0,3 mm y 5 mm.

- 10 Son ejemplos de capas de liberación adecuadas capas, por ejemplo, láminas, de metal, plástico, cuero y/o materiales textiles.

Son posibles diversas clases de capas de sustrato para el procedimiento de la presente invención, siendo ejemplos:

Una capa de sustrato de material textil: en este caso la capa de sustrato puede consistir en una o más hojas, idénticas o diferentes, firmemente interconectadas, por ejemplo, de materiales textiles no tejidos, tejidos de punto, tejidos trenzados, redes (telas de malla) de malla ancha o estrecha.

- 15 Capa de sustrato de guata: estructuras similares a láminas compuestas por fibras dispuestas al azar (siendo ejemplos fieltros y bandas fibrosas), que pueden estar preferiblemente unidas entre sí mediante un aglutinante. Las capas de sustrato de guata son habitualmente guatas celulósicas o textiles consolidadas con impregnantes insolubles en agua.

- 20 Capa de sustrato fibrosa: artículos de fabricación compuestos por fibras sueltas, dispuestas al azar que se consolidan mediante plásticos que se usan como aglutinante. Se obtienen, por ejemplo, adhiriendo entre sí fibras de cuero (que pueden obtenerse preferiblemente de desechos de cuero, por ejemplo, de cuero curtido con vegetales) con el 8-40% en peso de un aglutinante.

Capa de sustrato de lámina: artículos de fabricación que comprenden láminas (preferiblemente homogéneas) compuestas por metal o plástico, por ejemplo, caucho, PVC, poliamidas, interpolímeros y similares. Una capa de sustrato de lámina no comprende preferiblemente fibra incorporada.

- 25 Una realización preferida utiliza una capa de cuero como capa de sustrato. Cuando se usa una capa de cuero, el cuero en cuestión es preferiblemente serraje.

Cuando se usa una capa textil, los siguientes materiales serán particularmente adecuados para producir la capa textil: algodón, lino, poliéster, poliamida y/o poliuretano.

- 30 La aplicación de la capa de sustrato se realiza preferiblemente siempre que los componentes del sistema de poliuretano más recientemente aplicados fluyan todavía o ya estén curados en un grado tal que ya no fluyen pero se adhieren a una espátula de madera cuando se ponen en contacto con la misma.

La capa de sustrato se aplica a los componentes del sistema de poliuretano poniendo la primera en contacto con la última y prensando. La presión de contacto es preferiblemente de entre 0,01 y 6 bar y más preferiblemente entre 0,05 y 5 bar. El tiempo de prensado es de entre 0,1 s y 100 s y preferiblemente entre 0,5 s y 15 segundos (s).

- 35 Cuando los componentes del sistema de poliuretano de la capa de poliuretano más recientemente aplicada están todavía en un estado curado, la capa de sustrato puede aplicarse también a la capa de poliuretano con la ayuda de un adhesivo habitual. Son ejemplos de tales adhesivos preferiblemente libres de disolvente adhesivos de poliuretano de un componente o adhesivos de poliuretano de dos componentes.

- 40 La etapa (vi) del procedimiento según la presente invención comprende curar los componentes del sistema de poliuretano para formar la capa de poliuretano. Este curado puede agilizarse por una elevación de la temperatura, por ejemplo, en un horno, o por irradiación, por ejemplo, con radiación de microondas o radiación infrarroja.

En una realización preferida, el curado se efectúa a temperaturas en el intervalo de entre 80 y 130°C.

- 45 La operación de curado continúa hasta que se completa esencialmente la reacción de grupos isocianato con grupos OH-funcionales. La duración de la operación de curado está preferiblemente en el intervalo de entre 0,5 y 20 minutos, más preferiblemente en el intervalo de entre 1 y 10 minutos y más particularmente en el intervalo de entre 2 y 5 minutos.

Si se desea, el material puede acondicionarse además posteriormente a 60-100°C durante hasta 24 horas.

- 50 La etapa (vii) del procedimiento según la presente invención comprende separar la capa de liberación de la capa de poliuretano. La separación puede efectuarse mediante los métodos habituales conocidos en la técnica anterior. Por ejemplo, la capa de liberación se desprende de la capa de poliuretano. Esta capa de poliuretano está preferiblemente en un estado completamente curado antes de que la capa de liberación se separe.

El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo como una operación continua o como una operación discontinua. Se lleva a cabo preferiblemente como una operación continua.

5 Continua en este contexto ha de entenderse que significa que la capa de liberación y, si se usa, la capa de sustrato están presentes en forma de bandas que se hacen avanzar de manera continua y se tratan según el procedimiento de la presente invención. Las bandas tienen generalmente desde 10 hasta 500 metros y preferiblemente desde 20 hasta 200 metros de longitud. La velocidad de la banda está normalmente en el intervalo de entre 5 y 15 m/min.

10 En un procedimiento continuo de la presente invención, la capa de liberación forma una banda de cuasi liberación. La capa de liberación se desenrolla preferiblemente de un huso al inicio del procedimiento, la capa de liberación retirada de la capa de poliuretano en el procedimiento de la presente invención puede enrollarse preferiblemente de nuevo sobre un huso. Esta capa de liberación enrollada puede reutilizarse en el procedimiento de la presente invención; es decir, es reutilizable. La capa de liberación enrollada se reutiliza preferiblemente al menos de 2 a 5 veces.

En un procedimiento continuo de la presente invención, la capa de sustrato forma una banda de cuasi sustrato. La capa de sustrato se desenrolla preferiblemente de un huso al inicio del procedimiento.

15 Este procedimiento continuo de la presente invención proporciona cuero artificial que comprende un recubrimiento superior, una capa de poliuretano y una capa de sustrato opcional, como producto del procedimiento que está asimismo presente en forma de una banda. El producto obtenido se enrolla preferiblemente sobre un huso.

20 Cuando el procedimiento de producción es continuo, la capa de un recubrimiento superior puede aplicarse mediante pulverización, mediante recubrimiento con cuchilla o mediante una boquilla de rendija ancha. El sistema de poliuretano puede aplicarse posteriormente mediante pulverización o mediante recubrimiento con cuchilla. Es posible cualquier combinación de estas variantes de producción.

La presente invención proporciona además un cuero artificial que puede obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención.

25 En una realización preferida, el cuero artificial de la presente invención, que puede obtenerse en el procedimiento de la presente invención, está orientado. "Orientado" en este contexto ha de entenderse que significa que la capa de poliuretano en el estado sólido se somete a tensión o presión en una o dos direcciones (= orientación mono o uniaxial y biaxial respectivamente). Esta orientación conduce a un alargamiento de las dimensiones en un factor de hasta 10, preferiblemente a un alargamiento de las dimensiones en hasta un factor en el intervalo de entre 1,1 y 5 y más preferiblemente a un alargamiento de las dimensiones en hasta un factor en el intervalo de entre 1,2 y 2.

30 La orientación conduce preferiblemente a una mejora en la transpirabilidad del cuero artificial de la presente invención. La transpirabilidad de este cuero artificial está preferiblemente en el intervalo de entre 0,5 y 15 mg/cm² y más preferiblemente en el intervalo de entre 3,5 y 8,5 mg/cm², tal como se mide según la norma DIN EN ISO 14268.

El cuero artificial de la presente invención es útil para numerosas aplicaciones. Los ejemplos incluyen cubiertas de asientos y molduras interiores para medios de transporte, maletas, bolsos, material superior para calzado, prendas de exterior y similares.

35 En una realización adicional preferida, el cuero artificial de la presente invención se usa para el recubrimiento de textiles. La presente invención también proporciona por tanto el uso de un cuero artificial según la presente invención para el recubrimiento de textiles. El cuero artificial de la presente invención se usa además para la producción de muebles.

40 El cuero artificial de la presente invención tiene excelentes propiedades mecánicas, tales como propiedades de resistencia a la flexión, resistencia al desgarro de la lengüeta, estiramiento y una excelente unión entre el recubrimiento superior y la capa de poliuretano en particular. Por tanto, el cuero artificial de la presente invención es particularmente útil para aplicaciones que plantean altas exigencias de las propiedades mecánicas del cuero artificial, por ejemplo, el uso como material superior para calzado.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención.

Ejemplos

45 Se usaron los siguientes materiales de entrada:

Recubrimiento superior 1: Poliuretano lineal, a base de MDI-poliéter en DMF

Recubrimiento superior 2: Recubrimiento de poliuretano en base acuosa basado en isocianato alifático y poliéter

Isocianato 1: Prepolímero basado en MDI monomérico y politetrahidrofurano con un índice de OH de 56 mg de KOH/g

Poliol 1: Politetrahidrofurano con un índice de OH de 56 mg de KOH/g

50 Poliol 2: Politetrahidrofurano con un índice de OH de 112 mg de KOH/g

ES 2 804 030 T3

Poliol 3: Poli(óxido de etileno)-co-óxido de etileno basado en glicerol como molécula iniciadora con un índice de OH de 28 mg de KOH/g

Extensor de cadena (CE): 1,4-Butanodiol

Catalizador 1 (Cat. 1): Jeffcat DPA

5 Catalizador 2 (Cat. 2): Diazabicicoundeceno bloqueado con ácido en dietilenglicol al 10% en peso

Desespumante: Antiespumante MSA

Estabilizador de espuma: Dabco DC193

Las formulaciones usadas fueron las siguientes (en partes en peso):

	0	A	B	C	D
poliol 1	66				
poliol 2		66	64	66	67
poliol 3	15	15	15	15	15
CE	15	15	15	15	15
agua			1	1	
Cat. 1	2	2	2		
Cat. 2				0,2	0,2
desespumante	0,5	0,5			0,5
estabilizador			1	1	
pasta negra	2	2	2	2	2
isocianato 1	X	X	X	X	X

Los cueros artificiales se produjeron tal como sigue (procedimiento discontinuo):

- 10 Un papel de liberación Favini BHT Nara (añadir por favor) se calienta en una placa caliente hasta una temperatura de superficie de 70°C. Se aplica una capa de recubrimiento de aproximadamente 50 micrómetros de grosor usando una pistola de pulverización habitual comercialmente. El recubrimiento consiste en 500 ml de dispersión de PU alifático acuosa Astacin® PR mezclada con 150 ml de agua, 50 ml de preparación de color NB negro Lepton® de BASF y 30 ml de agente de curado basado en carbodiimida Astacin Harter CT de BASF. Se suspendió el agente de curado en 100 ml
- 15 de agua para una mejor solubilidad antes de añadirse a la mezcla. Después de pulverizar, se permite que la capa de recubrimiento se seque durante aproximadamente 3 minutos. Después de eso, se aplica una capa gruesa de aproximadamente 400 micrómetros de sistema reactivo con poliuretano A, cuya temperatura se controló hasta 25°C, usando un cabezal de mezcla de pulverización guiado por robot. Poco después de que se aplicara por pulverización el sistema reactivo con PU, se aplicó Baiksan 0,8 mm como sustrato textil, bajo una ligera presión, al poliuretano curado
- 20 de manera incompleta. El poliuretano se cura posteriormente de manera directa sobre la placa caliente a 70°C durante aproximadamente 15 minutos. Después de eso, el cuero artificial final puede desprenderse del papel de liberación.

La tabla 1 a continuación muestra las propiedades del cuero artificial obtenido a partir de la formulación A en el procedimiento discontinuo en función del índice de isocianato:

Tabla 1

Muestra	Índice	Fuerza de liberación máxima para GB/T 1646-2007 en N/2,5 cm	Flexión Bally
1	90	53	<100000 (fallo)
2	95	22	<100000 (fallo)
3	100	53	<100000 (fallo)
4	105	60	>100000
5	110	120	>100000
6	115	149	>100000
7	120	111	>100000

- 25 La tabla muestra que es necesario un índice de isocianato de 105 o más para lograr más de 100 ciclos en la prueba de flexión Bally ASTM D6182, que es importante para material superior de calzado en particular. Al mismo tiempo, la fuerza de liberación entre la capa de recubrimiento y la capa de poliuretano aumenta significativamente para estos índices.

Ej. 2 (procedimiento continuo)

- 30 Un papel de liberación (Favini® BHT Nara) se desplaza a una velocidad de 8 m/min a través de un equipo continuo para la producción de cuero artificial. Se usó una pistola de pulverización habitual comercialmente para aplicar al papel de liberación una capa de recubrimiento de aproximadamente 50 micrómetros de grosor. El recubrimiento consiste en 500 ml de dispersión de PU alifático, acuosa (BASF® Astacin PR) mezclada con 150 ml de agua, 50 ml de preparación

de color negro (BASF Lepton® schwarz NB) y 30 ml de agente de curado a base de carbodiimida (BASF Astacin® Harter CT). Se suspendió el agente de curado en 100 ml de agua para una mejor solubilidad antes de añadirse a la mezcla. La capa de recubrimiento se seca en el horno al que el material se transporta después de la aplicación del recubrimiento y se retrasa en el mismo durante aproximadamente 3 minutos. Después de eso, se aplica una capa gruesa de aproximadamente 400 micrómetros de sistema reactivo con poliuretano (basado en prepolímero de MDI y poliols de PTHF, temperatura controlada a 25°C) con un cabezal de mezcla de pulverización guiado por robot. El material se conduce posteriormente a través de un horno de temperatura controlada hasta 100 grados solo para volver a salir del mismo después de aproximadamente 90 segundos. Después de eso, se aplica un sustrato textil (Baiksan® 0,8 mm Softlin S 100), bajo una ligera presión, al PU curado de manera incompleta todavía. Posteriormente se cura el poliuretano en el 3^{er} horno a 120 grados y vuelve a salir del horno después de 4 minutos. Después de eso, el cuero artificial final puede desprenderse del papel de liberación.

El producto obtenido de la presente invención satisface requisitos típicos de materiales superiores para calzado con respecto a la resistencia a la flexión, adherencia entre la capa de recubrimiento superior y la capa media de poliuretano y adherencia entre la capa media de poliuretano y la capa de sustrato.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de cuero artificial que comprende un recubrimiento superior, una capa de poliuretano y una capa de sustrato opcional, comprendiendo dicho procedimiento
- i) proporcionar una capa de liberación,
 - 5 ii) aplicar una o más de una capa de un recubrimiento superior a la capa de liberación hasta un grosor de capa de recubrimiento superior global en el intervalo de entre 1 y 500 μm ,
 - 10 iii) aplicar primeros componentes del sistema de poliuretano que comprenden un componente de isocianato (A) y un componente de polioliol (B) al recubrimiento superior para formar una primera capa de poliuretano, en el que el componente de isocianato (A) comprende prepolímeros de poliisocianato que tienen un contenido de NCO en el intervalo de entre el 10 y el 25% en peso, el componente de polioliol (B) comprende un polieterol y/o poliesterol y en el que el índice de isocianato de los primeros componentes del sistema de poliuretano está en el intervalo de entre 101 y 140,
 - iv) aplicar opcionalmente componentes del sistema de poliuretano adicionales a la primera capa de poliuretano para formar capas de poliuretano adicionales,
 - 15 v) aplicar opcionalmente una capa de sustrato a los componentes del sistema de poliuretano,
 - vi) curar los componentes del sistema de poliuretano para formar una capa de poliuretano, y
 - vii) separar la capa de liberación del recubrimiento superior,
- en el que el grosor global de la primera y opcionalmente capas de poliuretano adicionales está en el intervalo de entre 0,01 y 20 mm y los componentes del sistema de poliuretano están libres de disolvente.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1 como un procedimiento continuo.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el recubrimiento superior es un recubrimiento superior basado en una dispersión de poliuretano acuosa.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de poliuretano tiene un grosor global en el intervalo de entre 0,1 y 10 milímetros.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una o más de una capa de componentes del sistema de poliuretano comprende un agente de soplado (c).
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que una o más de una capa de componentes del sistema de poliuretano comprende una carga (d).
- 30 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los componentes del sistema de poliuretano comprenden a modo de componente de isocianato (A) un prepolímero de poliisocianato que puede obtenerse mediante reacción de 4,4'-MDI con politetrahidrofurano.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el componente de polioliol (B) comprende politetrahidrofurano.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el componente de polioliol (B) comprende politetrahidrofurano y 1,4-butanodiol.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, en el que los componentes del sistema de poliuretano (A) y/o (B) comprenden desde el 40% hasta el 70% en peso de politetrahidrofurano, basándose en el peso global de los componentes (A) y (B).
- 40 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los componentes del sistema de poliuretano (A) y/o (B) comprenden un plastificante.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que los componentes del sistema de poliuretano se aplican mediante recubrimiento con cuchilla.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que se usa un catalizador activable térmicamente (e).
- 45 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en el que los componentes del sistema de poliuretano se aplican mediante pulverización.
15. Cuero artificial que puede obtenerse mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
16. Uso de un cuero artificial según la reivindicación 15 como material superior para calzado.