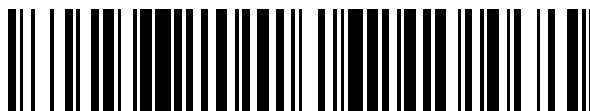


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 743**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/08</b>	(2006.01) <b>D06M 15/564</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/28</b>	(2006.01) <b>C14C 11/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01) <b>C08K 7/22</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/34</b>	(2006.01) <b>C08L 75/04</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/38</b>	(2006.01) <b>D06M 23/12</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/42</b>	(2006.01) <b>C08L 83/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/66</b>	(2006.01)	
<b>C08G 18/72</b>	(2006.01)	
<b>C08G 18/79</b>	(2006.01)	
<b>C09D 175/04</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2008 E 08717819 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2137225**

54 Título: **Dispersiones acuosas que contienen poliuretano y su uso para la fabricación de sustratos planos**

30 Prioridad:

**21.03.2007 EP 07104557**  
**26.03.2007 EP 07104899**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.02.2015**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BUSTOS, NIDIA y**  
**WEISER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 529 743 T3**

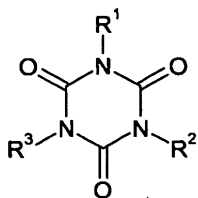
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Dispersiones acuosas que contienen poliuretano y su uso para la fabricación de sustratos planos

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas que contienen

- 5 (A) al menos un poliuretano,  
(B) al menos un compuesto de fórmula general I a o I b



I a



I b

- 10 en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser iguales o distintos y se seleccionan de  $A^1-NCO$  y  $A^1-NH-CO-X$ , en los que  $A^1$  es un espaciador con 2 a 20 átomos de C y X se selecciona de  $O(AO)_xR^4$ , AO es óxido de alquileo  $C_2-C_4$ , x es un número entero en el intervalo de 1 a 50 y  $R^4$  se selecciona de hidrógeno y alquilo  $C_1-C_{30}$ ,

- 15 (C) y al menos un compuesto de silicona con grupos reactivos, seleccionándose el compuesto de silicona (C) de compuestos de silicona con uno a cuatro grupos amino por molécula, compuestos de silicona con uno a cuatro grupos aminoalquilamino por molécula y compuestos de silicona con uno a cuatro grupos COOH por molécula.

- 20 Las dispersiones acuosas que contienen silicona se usan mucho. Así se usan por ejemplo para la hidrofobización de sustratos planos tales como por ejemplo material textil o cuero. Una determinada aplicación es, a este respecto, el revestimiento de cuero con ayuda de un procedimiento de revestimiento inverso, tal como se da a conocer por ejemplo en el documento WO 05/47549. A este respecto, la capa de cubierta con la que se reviste el cuero desempeña para las propiedades hápticas un papel decisivo.

- 25 Por el documento DE 20 2006 007 957 U1 se conoce que pueden fabricarse cueros acabados usando dispersiones de silicona que presentan partículas con un diámetro promedio entre 3  $\mu m$  y 13  $\mu m$  y que se añaden a una dispersión de poliuretano que se aplica como capa de cubierta en el procedimiento inverso sobre el cuero que va a revestirse. Sin embargo, las solideces, en particular las solideces al tacto permanentes, de cueros revestidos de este modo pueden mejorarse aún. Además puede mejorarse aún la aplicabilidad de las matrices.

- El documento EP 122 522 da a conocer preparaciones acuosas para revestimientos de materiales textiles como sustrato plano según el procedimiento inverso, que contienen una dispersión de poliuretano, siliconas con grupos hidroxilo e isocianuratos bloqueados como agente de reticulación a base de HDI/TDI.

- 30 Por tanto existía el objetivo de proporcionar dispersiones de silicona que fueran adecuadas para el revestimiento de sustratos en particular según el procedimiento inverso. Además existía el objetivo de proporcionar sustratos revestidos con buenas solideces, en particular solideces al rozamiento, y buen tacto. Además existía el objetivo de proporcionar un procedimiento para la fabricación de sustratos revestidos, que proporcionara los sustratos revestidos mencionados anteriormente y pudiera realizarse de manera ventajosa.

- 35 De manera correspondiente a esto se encontraron las dispersiones acuosas definidas anteriormente.

Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención contienen

- (A) al menos un poliuretano que se designa en el contexto de la presente invención también como poliuretano (A).

- 40 En el caso de poliuretano (A) se trata preferentemente de un poliuretano termoplástico. Los poliuretanos termoplásticos (designados brevemente también como TPU) y las dispersiones preparadas a partir de los mismos se conocen como tales.

- 45 Los poliuretanos (A) se conocen generalmente, pueden obtenerse comercialmente y están compuestos generalmente de una fase blanda de compuestos de polihidroxilo de peso molecular superior, por ejemplo de segmentos de poliéster o poliéter, y una fase dura de uretano, formada por agentes de alargamiento de cadena de bajo peso molecular y di- o poliisocianatos.

Se conocen generalmente procedimientos para la fabricación de poliuretanos (A). En general se fabrican poliuretanos (A) mediante reacción de

- (a) isocianatos, preferentemente diisocianatos con
- (b) compuestos reactivos frente a isocianatos, habitualmente con un peso molecular ( $M_w$ ) de 500 g/mol a 10.000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 5.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 800 g/mol a 3.000 g/mol, y
- (c) agentes de alargamiento de cadena con un peso molecular de 50 a 499 eventualmente en presencia de
- (d) catalizadores
- (e) y/o aditivos habituales.

A continuación se expondrán a modo de ejemplo los componentes de partida y procedimientos para la preparación de los poliuretanos preferentes (A). Los componentes usados habitualmente en la preparación de los poliuretanos (a), (b), (c) así como eventualmente (d) y/o (e) se describirán a continuación a modo de ejemplo:

como isocianatos (a) pueden usarse isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos generalmente conocidos, por ejemplo tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilendiisocianato-1,5, 2-etil-butilen-diisocianato-1,4, pentametilen-diisocianato-1,5, butilen-diisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexan-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-díciclohexilmetano-diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato, 3,3'-dimetildifenil-diisocianato, 1,2-difeniletanodiisocianato y/o fenilendiisocianato. Preferentemente se usa 4,4'-MDI. Se prefieren además diisocianatos alifáticos, en particular hexametilendiisocianato (HDI), y se prefieren especialmente diisocianatos aromáticos tales como 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) y mezclas de los isómeros mencionados anteriormente.

Como compuestos reactivos frente a isocianatos (b) pueden usarse los compuestos reactivos frente a isocianatos generalmente conocidos, por ejemplo poliésteroles, poliéteroles y/o policarbonatodíoles, que habitualmente se engloban también por el término "polioles", con pesos moleculares ( $M_w$ ) en el intervalo de 500 g/mol y 8.000 g/mol, preferentemente de 600 g/mol a 6.000 g/mol, en particular de 800 g/mol a 3.000 g/mol, y preferentemente una funcionalidad promedio frente a isocianatos de 1,8 a 2,3, preferentemente de 1,9 a 2,2, en particular 2. Preferentemente se usan poliéterpolioles, por ejemplo aquéllos a base de sustancias iniciadoras generalmente conocidas y óxidos de alquileo habituales, por ejemplo óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/u óxido de 1,2-butileno, preferentemente poliéteroles que se basan en polioxitetrametileno (poli-THF), óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Los poliéteroles presentan la ventaja de que tienen una estabilidad frente a la hidrólisis más alta que los poliésteroles y se prefieren como componente (b), en particular para la preparación de poliuretanos blandos (A<sup>1</sup>).

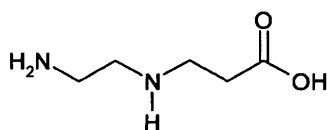
Como policarbonatodíoles pueden mencionarse en particular policarbonatodíoles alifáticos, por ejemplo 1,4-butanodiol-policarbonato y 1,6-hexanodiol-policarbonato.

Como poliésterdíoles pueden mencionarse aquéllos que pueden prepararse mediante policondensación de al menos un diol primario, preferentemente al menos un diol alifático primario, por ejemplo etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol o de manera especialmente preferente 1,4-dihidroximetilciclohexano (como mezcla de isómeros) o mezclas de al menos dos de los díoles mencionados anteriormente por un lado y al menos uno, preferentemente al menos dos ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos por otro lado. Los ácidos dicarboxílicos preferentes son ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como por ejemplo ácido ftálico y en particular ácido isoftálico.

Los poliéteroles se preparan preferentemente mediante adición de óxidos de alquileo, en particular óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos, a díoles tales como por ejemplo etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, o a tríoles tales como por ejemplo glicerina, en presencia de catalizadores altamente activos. Los catalizadores altamente activos de este tipo son por ejemplo hidróxido de cesio y catalizadores de cianuro dimetálico, designados también como catalizadores DMC. Un catalizador DMC usado con frecuencia es el hexacianocobaltato de zinc. El catalizador de DMC puede dejarse tras la reacción en el poliéterol, preferentemente se separa éste, por ejemplo mediante sedimentación o filtración.

En lugar de un poliol pueden usarse también mezclas de distintos polioles.

Para la mejora de la dispersabilidad pueden usarse como compuestos reactivos frente a isocianatos (b) proporcionalmente también uno o varios díoles o diaminas con un grupo ácido carboxílico o grupo ácido sulfónico (b'), en particular sales de metal alcalino o amonio de ácido 1,1-dimetilolbutanoico, ácido 1,1-dimetilolpropiónico o



Como agente de alargamiento de cadena (c) se usan compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos en sí conocidos con un peso molecular de 50 g/mol a 499 g/mol y al menos dos grupos funcionales, preferentemente compuestos con exactamente dos grupos funcionales por molécula, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el resto alquileo, en particular 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono por molécula, preferentemente oligo- y/o polipropilenglicoles correspondientes, pudiéndose usar también mezclas de agentes de alargamiento de cadena (c).

De manera especialmente preferente, en el caso de los componentes (a) a (c) se trata de compuestos difuncionales, es decir diisocianatos (a), polioles difuncionales, preferentemente poliéteroles (b) y agentes de alargamiento de cadena difuncionales, preferentemente dioles.

Los catalizadores (d) adecuados que aceleran en particular la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales (b) y (c), son aminas terciarias en sí conocidas, tales como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano ("DABCO") y aminas terciarias similares, así como en particular compuestos organometálicos tales como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro tales como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos tales como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores se usan habitualmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de componente (b).

Además del catalizador (d) pueden añadirse a los componentes (a) a (c) también coadyuvantes y/o aditivos (e). Se mencionan por ejemplo agentes expansores, agentes antibloqueo, sustancias tensioactivas, cargas, por ejemplo cargas a base de nanopartículas, en particular cargas a base de CaCO<sub>3</sub>, además agentes de formación de germen, coadyuvante de deslizamiento, colorantes y pigmentos, antioxidantes, por ejemplo frente a la hidrólisis, luz, calor o decoloración, cargas inorgánicas y/u orgánicas, agentes de refuerzo y ablandadores, desactivadores metálicos. En una forma de realización preferente se encuentran entre el componente (e) también agentes protectores frente a la hidrólisis tales como por ejemplo carbodiimidas poliméricas y de bajo peso molecular. Preferentemente, el poliuretano blando contiene triazol y/o derivado de triazol y antioxidantes en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso con respecto al peso total del respectivo poliuretano blando. Como antioxidantes son adecuadas en general sustancias que inhiben o impiden procesos oxidativos indeseados en el plástico que va a protegerse. En general pueden obtenerse antioxidantes comercialmente. Los ejemplos de antioxidantes son fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas, compuestos tiosinergistas, compuestos de organofósforo del fósforo trivalente, y estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas. Los ejemplos de fenoles estéricamente impedidos se encuentran en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001 ([1]), pág. 98-107 y pág. 116 - pág. 121. Los ejemplos de aminas aromáticas se encuentran en [1] pág. 107-108. Los ejemplos de compuestos tiosinergistas se proporcionan en [1], pág. 104-105 y pág. 112-113. Los ejemplos de fosfitos se encuentran en [1], pág. 109-112. Los ejemplos de estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas se proporcionan en [1], pág. 123-136. Para su uso en la mezcla de antioxidantes son adecuados preferentemente antioxidantes fenólicos. En una forma de realización preferente, los antioxidantes, en particular los antioxidantes fenólicos, presentan una masa molar superior a 350 g/mol, de manera especialmente preferente superior a 700 g/mol y una masa molar máxima (M<sub>w</sub>) de hasta como máximo 10.000 g/mol, preferentemente de hasta como máximo 3.000 g/mol. Además tienen preferentemente un punto de fusión de como máximo 180 °C. Además se usan preferentemente antioxidantes que son amorfos o líquidos. Igualmente pueden usarse como componente (e) también mezclas de dos o más antioxidantes.

Además de los componentes mencionados (a), (b) y (c) y eventualmente (d) y (e) pueden usarse también agentes reguladores de cadena (agentes de interrupción de cadena), habitualmente con un peso molecular de 31 g/mol a 3000 g/mol. Tales agentes reguladores de cadena son compuestos que presentan únicamente un grupo funcional reactivo frente a isocianatos, tales como por ejemplo alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. Mediante tales agentes reguladores de cadena puede ajustarse de manera dirigida un comportamiento de flujo, en particular en poliuretanos blandos. Los agentes reguladores de cadena pueden usarse en general en una cantidad de 0 a 5, preferentemente de 0,1 a 1 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente (b) y se encuentra de acuerdo con la definición en el componente (c).

Además de los componentes mencionados (a), (b) y (c) y eventualmente (d) y (e) pueden usarse también agentes de reticulación con dos o más grupos reactivos frente a isocianato contra la conclusión de la reacción de construcción, por ejemplo hidrato de hidrazina.

5 Para el ajuste de la dureza de poliuretano (A) pueden seleccionarse los componentes (b) y (c) en proporciones molares relativamente amplias. Han dado buen resultado proporciones molares de componente (b) con respecto a agentes de alargamiento de cadena (c) que van a usarse en total de 10 : 1 a 1 : 10, en particular de 1 : 1 a 1 : 4, aumentando la dureza de los poliuretanos blandos con contenido creciente de (c). La reacción para la preparación de poliuretano (A) puede realizarse con un índice de 0,8 a 1,4 : 1, preferentemente con un índice de 0,9 a 1,2 : 1, de manera especialmente preferente con un índice de 1,05 a 1,2 : 1. El índice se define por la proporción de los grupos isocianato usados en total en la reacción del componente (a) con respecto a los grupos reactivos frente a isocianatos, es decir los hidrógenos activos, de los componentes (b) y eventualmente (c) y eventualmente componentes monofuncionales reactivos frente a isocianatos como agentes de interrupción de cadena tales como por ejemplo monoalcoholes.

10 La preparación de poliuretano (A) puede realizarse continuamente según procedimientos en sí conocidos, por ejemplo según el procedimiento en un solo paso (*one-shot*) o el procedimiento de prepolímero, o discontinuamente según el procedimiento de prepolímero en sí conocido. En este procedimiento pueden mezclarse entre sí los componentes que van a reaccionar (a), (b), (c) y eventualmente (d) y/o (e) sucesivamente o simultáneamente, iniciándose inmediatamente la reacción.

15 El poliuretano (A) puede dispersarse según procedimientos en sí conocidos en agua, por ejemplo disolviéndose poliuretano (A) en acetona o preparándose como disolución en acetona, mezclándose con agua y separándose después la acetona, por ejemplo mediante separación por destilación. En una variante se prepara poliuretano (A) como disolución en N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona, se mezcla con agua y se separa la N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona.

20 En una forma de realización de la presente invención, las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención contienen dos poliuretanos distintos (A1) y (A2), de los cuales el poliuretano (A1) es un denominado poliuretano blando que está constituido tal como se ha descrito anteriormente como poliuretano (A), y al menos un poliuretano duro (A2).

25 El poliuretano duro (A2) puede prepararse en principio de manera análoga al poliuretano blando (A1), sin embargo se seleccionan otros compuestos reactivos frente a isocianatos (b) u otras mezclas de compuestos reactivos frente a isocianatos (b2), designados en el contexto de la presente invención también como compuestos reactivos frente a isocianatos (b2) o de manera abreviada compuesto (b2).

30 Los ejemplos de compuestos (b2) son en particular 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol, o bien en mezcla entre sí o en mezcla con polietilenglicol.

En una variante de la presente invención se seleccionan como diisocianato (a) y (a2) respectivamente mezclas de diisocianatos, por ejemplo mezclas de HDI e IPDI, seleccionándose para la preparación del poliuretano duro (A2) proporciones más grandes de IPDI que para la preparación del poliuretano blando (A1).

35 En una forma de realización de la presente invención, el poliuretano (A2) presenta una dureza Shore A en el intervalo de por encima de 60 hasta como máximo 100, determinándose la dureza Shore A según la norma DIN 53505 tras 3 s.

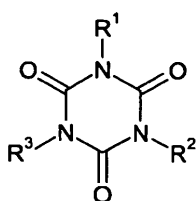
En una forma de realización de la presente invención, el poliuretano (A) presenta un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 100 nm a 300 nm, preferentemente de 120 nm a 150 nm, determinado mediante dispersión de luz láser.

40 En una forma de realización de la presente invención, el poliuretano blando (A1) presenta un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 100 nm a 300 nm, preferentemente de 120 nm a 150 nm, determinado mediante dispersión de luz láser.

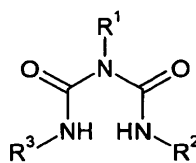
45 En una forma de realización de la presente invención, poliuretano (A2) presenta un diámetro de partícula promedio en el intervalo de 100 nm a 300 nm, preferentemente de 120 nm a 150 nm, determinado mediante dispersión de luz láser.

Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención contienen además

(B) un compuesto de fórmula general I a o I b, de nominado en el contexto de la presente invención también de manera abreviada compuesto (B),



I a



I b

en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser distintos o preferentemente iguales y se seleccionan de  $A^1$ -NCO y  $A^1$ -NH-CO-X, en los que

5  $A^1$  es un espaciador con 2 a 20 átomos de C, seleccionado de arileno, no sustituidos o sustituidos con uno a cuatro grupos alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alquileo y cicloalquileo, por ejemplo 1,4-ciclohexileno. Los espaciadores preferentes  $A^1$  son fenileno, en particular para-fenileno, además toluileno, en particular para-toluileno, y alquileo  $C_2$ - $C_{12}$  tal como por ejemplo etileno ( $CH_2CH_2$ ), además  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-(CH_2)_8-$ ,  $-(CH_2)_{10}-$ ,  $-(CH_2)_{12}-$ .

X se selecciona de  $O(AO)_xR^4$ , en el que

10 AO es óxido de alquileo  $C_2$ - $C_4$ , por ejemplo óxido de butileno, en particular óxido de etileno ( $CH_2CH_2O$ ) u óxido de propileno ( $CH(CH_3)CH_2O$ ) o ( $CH_2CH(CH_3)O$ ),

x es un número entero en el intervalo de 1 a 50, preferentemente de 5 a 25, y

15  $R^4$  se selecciona de hidrógeno y alquilo  $C_1$ - $C_{30}$ , en particular alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, de manera especialmente preferente alquilo  $C_1$ - $C_4$  tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

Los compuestos (B) especialmente preferentes son aquéllos en los que  $R^1$  y  $R^2$  y  $R^3$  son respectivamente iguales  $(CH_2)_4$ -NCO,  $(CH_2)_6$ -NCO o  $(CH_2)_{12}$ -NCO.

20 Las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención contienen además respectivamente

(C) un compuesto de silicona con grupos reactivos, seleccionándose el compuesto de silicona (C) de compuestos de silicona con uno a cuatro grupos amino por molécula, compuestos de silicona con uno a cuatro grupos aminoalquilamino por molécula y compuestos de silicona con uno a cuatro grupos COOH por molécula, denominado en el contexto de la presente invención también compuesto de silicona (C).

25 Los ejemplos de grupos reactivos en relación con compuestos de silicona (C) son por ejemplo grupos ácido carboxílico, derivados de ácidos carboxílicos tales como por ejemplo ésteres metílicos de ácidos carboxílicos o anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular grupos anhídrido succínico, y de manera especialmente preferente grupos ácido carboxílico.

30 Los ejemplos de grupos reactivos son además grupos amino primario y secundario, por ejemplo grupos NH(iso- $C_3H_7$ ), grupos NH(n- $C_3H_7$ ), grupos NH(ciclo- $C_6H_{11}$ ) y grupos NH(n- $C_4H_9$ ), en particular grupos NH( $C_2H_5$ ) y grupos NH( $CH_3$ ) y de manera muy especialmente preferente grupos  $NH_2$ .

Además se prefieren grupos aminoalquilamino tales como por ejemplo grupos  $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ , grupos  $-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ , grupos  $-NH-CH_2-CH_2-NH(C_2H_5)$ , grupos  $-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH(C_2H_5)$ , grupos  $-NH-CH_2-CH_2-NH(CH_3)$ , grupos  $-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH(CH_3)$ .

35 El grupo reactivo o los grupos reactivos están unidos al compuesto de silicona (C) o bien directamente o preferentemente a través de un espaciador  $A_2$ .  $A_2$  se selecciona de arileno, no sustituido o sustituido con uno a cuatro grupos alquilo  $C_1$ - $C_4$ , alquileo y cicloalquileo tal como por ejemplo 1,4-ciclohexileno. Los espaciadores  $A_2$  preferentes son fenileno, en particular para-fenileno, además toluileno, en particular para-toluileno, y alquileo  $C_2$ - $C_{18}$  tal como por ejemplo etileno ( $CH_2CH_2$ ), además  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  $-(CH_2)_8-$ ,  $-(CH_2)_{10}-$ ,  $-(CH_2)_{12}-$ ,  $-(CH_2)_{14}-$ ,  $-(CH_2)_{16}-$  y  $-(CH_2)_{18}-$ .

40 Adicionalmente a los grupos reactivos, el compuesto de silicona (C) contiene grupos no reactivos, en particular grupos di-alquil( $C_1$ - $C_{10}$ )- $SiO_2$  o grupos fenil-alquil( $C_1$ - $C_{10}$ )- $SiO_2$ , en particular grupos dimetil- $SiO_2$ , y eventualmente uno o varios grupos  $Si(CH_3)_2-OH$  o grupos  $Si(CH_3)_3$ .

45 En una forma de realización de la presente invención, el compuesto de silicona (C) presenta en promedio uno a cuatro grupos reactivos por molécula.

En una forma de realización especial de la presente invención, el compuesto de silicona (C) presenta en promedio de uno a cuatro grupos COOH por molécula.

En otra forma de realización especial de la presente invención, el compuesto de silicona (C) presenta en promedio de uno a cuatro grupos amino o grupos aminoalquilamino por molécula.

5 El compuesto de silicona (C) presenta unidades Si-O-Si dispuestas en forma de cadena o de manera ramificada.

En una forma de realización de la presente invención, el compuesto de silicona (C) presenta un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 500 g/mol a 10.000 g/mol, preferentemente hasta 5.000 g/mol.

10 Cuando el compuesto de silicona (C) presenta varios grupos reactivos por molécula, entonces pueden estar unidos estos grupos reactivos (directamente o por medio de espaciadores  $A^2$ ) por medio de varios átomos de Si o por parejas por medio del mismo átomo de Si a la cadena de Si-O-Si.

Los grupos reactivos o el grupo reactivo puede estar unido a uno o varios de los átomos de Si terminales del compuesto de silicona (C) (directamente o por medio de espaciadores  $A^2$ ). En otra forma de realización de la presente invención, el grupo reactivo está unido o los grupos reactivos están unidos a uno o varios de los átomos de Si no terminales del compuesto de silicona (C) (directamente o por medio de espaciadores  $A^2$ ).

15 En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa de acuerdo con la invención contiene

(D) un polidi-alquil( $C_1$ - $C_4$ )siloxano que no presenta ni grupos amino ni grupos COOH, preferentemente un polidimetilsiloxano, denominado en el contexto de la presente invención también de manera abreviada polidialquilsiloxano (D) o poldimetilsiloxano (D).

20 A este respecto, alquilo  $C_1$ - $C_4$  en polidialquilsiloxano (D) puede ser distinto o preferentemente igual y se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo, prefiriéndose alquilo  $C_1$ - $C_4$  no ramificado, prefiriéndose especialmente metilo.

En el caso de polidialquilsiloxano (D) y preferentemente en el caso de poldimetilsiloxano (D) se trata preferentemente de polisiloxanos no ramificados con cadenas de Si-O-Si o de aquéllos polisiloxanos que presentan hasta 3, preferentemente como máximo una ramificación por molécula.

25 El polidialquilsiloxano (D) y en particular poldimetilsiloxano (D) puede presentar uno o varios grupos  $Si(\text{alquilo } C_1-C_4)_2-OH$ .

En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa de acuerdo con la invención contiene en total en el intervalo del 20 % al 30 % en peso de poliuretano (A), o en total en el intervalo del 20 % al 30 % en peso de poliuretanos ( $A_1$ ) y ( $A_2$ ),

30 en el intervalo del 1 % al 10 %, preferentemente del 2 % al 5 % en peso de compuesto (B), en el intervalo del 1 % al 10 % en peso de compuesto de silicona (C), en el intervalo del cero % al 5 %, preferentemente del 2 % al 4 % en peso de agente reticulante (D), en el intervalo del cero % al 10 %, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso de polidialquilsiloxano (D).

35 A este respecto, los datos en % en peso designan respectivamente la sustancia activa o el sólido y se refieren a toda la dispersión acuosa de acuerdo con la invención. El resto que falta hasta el 100 % en peso es preferentemente fase continua, por ejemplo agua o una mezcla de uno o varios disolventes orgánicos y agua, siendo en mezclas mencionadas anteriormente al menos un 50 % en peso de agua. Los disolventes orgánicos adecuados son por ejemplo alcoholes tales como etanol o isopropanol y en particular glicoles, diglicoles, triglicoles o tetraglicoles y glicoles, diglicoles, triglicoles o tetraglicoles eterificados dos veces o preferentemente una vez con alquilo  $C_1$ - $C_4$ . Los ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-dimetoxietano, metiltrietilenglicol ("metiltriglicol") y trietilenglicol-butiléter ("butiltriglicol").

45 En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa de acuerdo con la invención contiene en el intervalo del 10 % al 30 % en peso de poliuretano blando ( $A_1$ ) y en el intervalo del cero % al 20 % en peso de poliuretano duro ( $A_2$ ).

En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa de acuerdo con la invención presenta un contenido en sólidos en total del 5 % al 60 % en peso, preferentemente del 10 % al 50 % en peso y de manera especialmente preferente del 25 % al 45 % en peso.

50 En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa de acuerdo con la invención contiene al menos un aditivo (E), seleccionado de pigmentos, agentes de mateado, agentes fotoprotectores, agentes antiestáticos, agentes antisuciedad, agentes antichirridos, agentes espesantes, en particular agentes espesantes a base de poliuretanos, y microesferas huecas.

En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa de acuerdo con la invención contiene en total hasta el 20 % en peso de aditivos (E).

5 Además se encontró un procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de acuerdo con la invención, denominado en el contexto de la presente invención también procedimiento de preparación de acuerdo con la invención. Para la realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se mezclan poliuretano (A), compuesto (B) y compuesto de silicona (C) con agua y eventualmente uno o varios de los disolventes orgánicos mencionados anteriormente. Además se mezcla, en caso deseado, con polidialquilsiloxano (D) y aditivos (E). El mezclado puede realizarse por ejemplo mediante agitación. A este respecto es discrecional el orden de la adición de poliuretano (A), compuesto (B), compuesto de silicona (C) y agua y eventualmente uno o varios de los disolventes orgánicos mencionados anteriormente así como (en caso deseado) polidialquilsiloxano (D) y aditivos (E).

10 Preferentemente se parte de un poliuretano (A) dispersado en agua o una mezcla de agua y disolvente orgánico o de poliuretano blando dispersado (A1) y poliuretano duro (A2) y se añaden, preferentemente con agitación, el compuesto (B) y el compuesto de silicona (C) así como, en caso deseado, polidialquilsiloxano (D) y eventualmente uno o varios disolventes orgánicos.

15 En una forma de realización especial del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se añade agente espesante como ejemplo de un aditivo (E) como último y se ajusta entonces la viscosidad deseada.

20 Otro objetivo de la presente invención es el uso de dispersiones acuosas de acuerdo con la invención para la fabricación de sustratos planos de múltiples capas. Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de sustratos planos de múltiples capas usando las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención, denominado en el contexto de la presente invención también procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención. Otro objeto de la presente invención son sustratos planos de múltiples capas, fabricados usando las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención.

25 Para la fabricación de sustratos planos de múltiples capas de acuerdo con la invención se parte de sustratos planos. En el caso de sustratos planos puede tratarse por ejemplo de láminas de plástico, por ejemplo de polietileno, polipropileno, poliéster, policarbonato, poliestireno o poli(cloruro de vinilo). Preferentemente se seleccionan sustratos planos de material textil, por ejemplo esteras, géneros de punto por trama, tejidos de fibras no tejidas, tejidos trenzados, géneros de punto, tejidos y en particular materiales textiles no tejidos (*non-wovens*), materiales de terciopelo sintéticos con un lado superior que está compuesto de microfibras. Otros sustratos planos adecuados son cuerpos moldeados de plástico, por ejemplo cuadros de mandos, además cuero sintético y de manera muy especialmente preferente cuero, estando englobado por cuero también cuero desdoblado y cuero con fallos de piel en bruto. El cuero puede curtirse según cualquier procedimiento, por ejemplo con compuestos de cromo (III) o sin cromo, y puede atribuirse a cualquier piel de animal, en particular a ganado vacuno. A este respecto es insignificante si el animal, de cuya piel se ha hecho el cuero usado en el procedimiento de acuerdo con la invención, se sacrificó o se ha muerto debido a accidentes u orígenes naturales tales como por ejemplo enfermedades.

30 Si se desea usar cuero como sustrato plano, entonces puede revestirse el lado de la carne o el lado de la flor con dispersión de acuerdo con la invención.

En una forma de realización de la presente invención se reviste el sustrato plano con dispersión de acuerdo con la invención y después se cura, por ejemplo mediante tratamiento térmico.

35 En una forma de realización preferente de la presente invención se reviste el sustrato plano según un procedimiento inverso, tal como se ha descrito por ejemplo en el documento WO 05/47549.

40 En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se procede tal como sigue. Se fabrica en una primera etapa a partir de un material, preferentemente de metal, plástico o especialmente una silicona, en particular un caucho de silicona, un cuerpo plano. En una segunda etapa se le da al cuerpo plano una estructuración, por ejemplo mediante estampado y preferentemente mediante tratamiento con ayuda de un láser. La estructuración corresponde preferentemente a la estructura de la flor de un cuero, por ejemplo de un cuero de vaca, ternera o cocodrilo o a la estructura superficial de un cuero de nobuk. En una variante de la presente invención puede presentar la estructuración una estructura de fantasía, o pueden estamparse logotipos.

45 En una forma de realización especial, la estructuración presenta además de la estructura de la flor de un cuero, por ejemplo de un cuero de vaca, ternera o cocodrilo adicionalmente finas concavidades con una profundidad máxima de 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 60  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  y un diámetro promedio en el intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ . El patrón de las concavidades puede corresponder entonces a un cuero de vaca, ternera o cocodrilo.

En una forma de realización de la presente invención, el cuerpo plano presenta un grosor en el intervalo de 0,5 mm a 5 mm, preferentemente de 1 mm a 3 mm.

55 En la tercera etapa del procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención se procede preferentemente de modo que se aplica la dispersión acuosa de acuerdo con la invención sobre el cuerpo estructurado, por ejemplo mediante pulverización, rociado, vertido, racleado, revestimiento o revestimiento con rodillo.



Puede aplicarse por ejemplo de 10 g/m<sup>2</sup> a 100 g/m<sup>2</sup>, preferentemente de 50 g/m<sup>2</sup> a 75 g/m<sup>2</sup> de dispersión acuosa de acuerdo con la invención sobre el cuerpo plano.

5 En una forma de realización de la presente invención, el cuerpo plano tiene temperatura ambiente. Sin embargo, éste tiene preferentemente una temperatura que es superior a la temperatura ambiente, en particular en el intervalo de 35 °C a 90 °C. Debido a ello se produce una solidificación más fuerte del revestimiento mediante la dispersión acuosa de acuerdo con la invención.

10 En una cuarta etapa se transfiere entonces el revestimiento solidificado a un sustrato plano. La transferencia puede realizarse manualmente o preferentemente de manera mecánica, en particular de modo que se haya puesto en contacto el cuerpo plano con un rodillo o cilindro y ahora con ayuda del cuerpo plano aplicado sobre un rodillo o cilindro se transfiere el revestimiento al respectivo sustrato plano. Se obtiene un sustrato de múltiples capas de acuerdo con la invención. El revestimiento solidificado preparado a partir de una dispersión acuosa de acuerdo con la invención sirve en el sustrato de múltiples capas de acuerdo con la invención como capa de cubierta y puede designarse en el contexto de la presente invención también como capa de cubierta.

15 En otra etapa puede mejorarse la adhesión de la capa transferida y el sustrato plano debido a que se trata aún térmicamente el sustrato de múltiples capas de acuerdo con la invención recién fabricado o se comprime o se realiza una combinación de las etapas mencionadas anteriormente.

Se observa que durante la realización del procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención el cuerpo plano pierda parte de la calidad únicamente de manera sumamente lenta, por ejemplo mediante ensuciamiento.

20 Los sustratos de múltiples capas de acuerdo con la invención presentan en total propiedades relevantes, por ejemplo buena actividad de respiración, muy buenas solidez al uso tales como por ejemplo solidez al rozamiento y un tacto muy bueno.

25 En una forma de realización preferente de la presente invención se transfiere el revestimiento preparado usando la dispersión acuosa de acuerdo con la invención no directamente al sustrato plano, sino que se lleva en primer lugar aún una capa de unión sobre el revestimiento solidificado, tanto que se encuentra aún sobre el cuerpo plano, por ejemplo el rodillo o el cilindro, y se transfiere el revestimiento preparado usando la dispersión acuosa de acuerdo con la invención y la capa de unión conjuntamente al sustrato plano.

30 En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se transfiere el revestimiento preparado usando la dispersión acuosa de acuerdo con la invención no directamente al sustrato plano, sino que se lleva en primer lugar una capa de unión sobre el revestimiento solidificado, tanto que se encuentra aún sobre el cuerpo, y una segunda capa de unión sobre el sustrato plano, presentando las dos capas de unión esencialmente la misma composición, y se transfiere el revestimiento preparado usando la dispersión acuosa de acuerdo con la invención y la capa de unión conjuntamente al sustrato plano dotado ya de capa de unión.

35 En el caso de la capa de unión o las capas de unión con esencialmente la misma composición se trata por ejemplo de capas que se obtienen mediante aplicación de preferentemente una o varias formulaciones acuosas, estando compuestas las respectivas formulaciones acuosas tal como sigue:

- ( $\alpha$ ) al menos un poliuretano que puede ser igual o distinto de poliuretano (A),
- ( $\beta$ ) al menos un compuesto de fórmula general I a o I b que es tal como se ha definido anteriormente, denominado de manera abreviada también compuesto ( $\beta$ ); preferentemente son iguales el compuesto (B) y el compuesto ( $\beta$ ),
- 40 ( $\gamma$ ) preferentemente al menos un aglutinante, por ejemplo un aglutinante de (met)acrilato o un aglutinante de poliuretano, preferentemente un copolímero de ácido (met)acrílico, denominado en el contexto de la presente invención también como aglutinante ( $\gamma$ ). Preferentemente, en el caso de aglutinante ( $\gamma$ ) se trata de un copolímero de ácido (met)acrílico y al menos un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de ácido (met)acrílico,
- 45 ( $\delta$ ) eventualmente al menos un aditivo, por ejemplo seleccionado de pigmentos, agentes para tacto agradable, agentes espesantes (espesantes), agentes antiestáticos y agentes de mateado.

El resto es preferentemente agua.

Preferentemente, la formulación acuosa o las formulaciones acuosas, a partir de la que o de las que se desea fabricar la(s) capa(s) de cubierta, contiene un compuesto de silicona tal como por ejemplo compuesto de silicona (C) o tal como polidialquilsiloxano (D).

50 En una forma de realización de la presente invención, la formulación acuosa o las formulaciones acuosas, a partir de la que o de las que se desea fabricar la(s) capa(s) de cubierta, contiene al menos un poliuretano blando ( $\alpha$ 1) y al menos un poliuretano duro ( $\alpha$ 2), que pueden ser poliuretano blando (A<sup>1</sup>) o poliuretano duro (A<sup>2</sup>) respectivamente de manera distinta o preferentemente igual.

55 La formulación acuosa o las formulaciones acuosas, a partir de la que o de las que se desea fabricar la(s) capa(s) de cubierta, pueden contener uno o varios disolventes orgánicos. Los ejemplos de disolventes orgánicos son alcoholes

tales como etanol o isopropanol y en particular glicoles, diglicoles, triglicoles o tetraglicoles y glicoles, diglicoles, triglicoles o tetraglicoles eterificados dos veces o preferentemente una vez con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Los ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-dimetoxietano, metiltriethylenglicol ("metiltriglicol") y trietilenglicol-n-butiléter ("butiltriglicol").

En una forma de realización de la presente invención, la formulación acuosa o las formulaciones acuosas, a partir de la que o de las que se desea fabricar la(s) capa(s) de cubierta, está/están compuesta/compuestas tal como sigue:

en total en el intervalo del 20 % al 30 % en peso de poliuretano ( $\alpha$ ),  
 en el intervalo del 1 % al 5 %, preferentemente del 2 % al 3 % en peso de compuesto ( $\beta$ ),  
 en el intervalo de hasta el 20 % en peso de aglutinante ( $\gamma$ ),  
 en el intervalo del cero % a en total el 20 % en peso de aditivo(s) ( $\delta$ ),  
 y preferentemente ni compuesto de silicona (C) ni polidialquilsiloxano (D).

En una forma de realización de la presente invención, la formulación acuosa o las formulaciones acuosas, a partir de la que o de las que se desea fabricar la(s) capa(s) de cubierta, contiene

en el intervalo del 10 % al 30 % en peso de poliuretano blando ( $\alpha_1$ ) y  
 en el intervalo del cero % al 20 % en peso de poliuretano duro ( $\alpha_2$ ).

A este respecto, los datos en % en peso designan respectivamente la sustancia activa o el sólido y se refieren a toda la formulación acuosa usada en el procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención. El resto que falta hasta el 100 % en peso es preferentemente fase continua, por ejemplo agua o una mezcla de uno o varios disolventes orgánicos y agua, siendo agua al menos el 50 % en peso en mezclas mencionadas anteriormente.

El espesor de las capas de cubierta puede ascender a en el intervalo de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 10  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$ .

La aplicación puede realizarse por ejemplo mediante pulverización, rociado, vertido, racleado, revestimiento o revestimiento con rodillo.

La unión de las capas puede mejorarse o acelerarse mediante procedimientos en sí habituales, por ejemplo mediante tratamiento térmico a de 80 °C a 120 °C y/o apriete de una contra otra con una presión de apriete en el intervalo de 150 kPa a 300 kPa.

Los sustratos de múltiples capas de acuerdo con la invención son adecuados para la fabricación de por ejemplo muebles y en particular partes interiores de automóviles, en particular asientos de automóvil, además de zapatos, materiales textiles y muebles. Estos presentan una buena solidez y además una excelente actividad de respiración. Un objeto de la presente solicitud son por tanto además partes interiores de automóviles, zapatos, materiales textiles y muebles, fabricados usando sustratos de múltiples capas de acuerdo con la invención.

La invención se explica mediante ejemplos de trabajo.

Observación general: datos en % en peso son tal cual.

I. Preparación de dispersiones acuosas de acuerdo con la invención

1.1 Preparación de una dispersión acuosa de acuerdo con la invención Disp.1

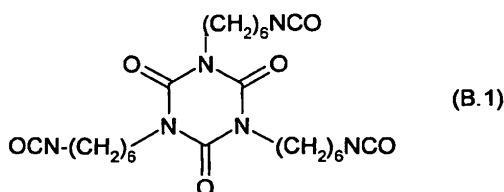
En un recipiente agitador se mezclaron con agitación:

un 7 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 125 nm, contenido en sólidos: 40 %) de un poliuretano blando (A1.1), preparado a partir de hexametildiisocianato (a1.1) e isoforondiisocianato (a1.2) en la proporción en peso 13:10 como diisocianatos y como dioles un poliésterdiol (b1.1) con un peso molecular  $M_w$  de 800 g/mol, preparado mediante policondensación de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,4-dihidroximetilciclohexano (mezcla de isómeros) en una proporción molar de 1:1:2, un 5 % en peso de 1,4-butanodiol (b1.2), así como un 3 % en peso de polietilenglicol metilado una vez (c.1) así como un 3 % en peso de H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH, % en peso respectivamente con respecto a poliésterdiol (b1.1),

punto de ablandamiento de poliuretano blando (A1.1): 62 °C, el ablandamiento comienza a 55 °C, dureza Shore A de 54,

un 65 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 150 nm) de un poliuretano duro (A2.1), que puede obtenerse mediante reacción de isoforondiisocianato (a1.2), 1,4-butanodiol (b1.2) y H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH, punto de ablandamiento de 195 °C, dureza Shore A de 86,

un 3,5 % en peso de una solución al 70 % en peso (en carbonato de propileno) de compuesto (B.1)



5 contenido en NCO del 12 %,  
 un 6 % en peso de una dispersión acuosa al 65 % en peso del compuesto de silicona según el ejemplo 2 del documento EP-A 0 738 747 (C.1)  
 un 2 % en peso de hollín,  
 un 0,5 % en peso de un agente espesante a base de poliuretano.

Se obtuvo la dispersión acuosa de acuerdo con la invención Disp.1 con un contenido en sólidos del 35 % y una viscosidad cinemática de 25 s a 23 °C, determinada según la norma EN ISO 2431, actualización de mayo de 1996.

#### I.2 Preparación de una dispersión acuosa de acuerdo con la invención Disp.2

10 En un recipiente agitador se mezclaron con agitación:

un 7 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 125 nm, contenido en sólidos: 40 %) de un poliuretano blando (A1.1), preparado a partir de hexametildiisocianato (a1.1) e isoforondiisocianato (a1.2) en la proporción en peso 13:10 como diisocianatos y como dioles un poliésterdiol (b1.1) con un peso molecular  $M_w$  de 800 g/mol, preparado mediante policondensación de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,4-dihidroximetilciclohexano (mezcla de isómeros) en una proporción molar de 1:1:2, un 5 % en peso de 1,4-butanodiol (b1.2), así como un 3 % en peso de polietilenglicol metilado una vez (c.1) así como un 3 % en peso de  $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$ , % en peso respectivamente con respecto a poliésterdiol (b1.1), punto de ablandamiento de poliuretano blando (A1.1): 62 °C, el ablandamiento comienza a 55 °C, dureza Shore de A 54,  
 un 65 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 150 nm) de un poliuretano duro (A2.2), que puede obtenerse mediante reacción de isoforondiisocianato (a1.2), 1,4-butanodiol (b1.2), ácido 1,1-dimetilolpropiónico, hidrato de hidrazina y polipropilenglicol con un peso molecular  $M_w$  de 4200 g/mol (b1.3), el poliuretano (A2.2) tenía un punto de ablandamiento de 195 °C, dureza Shore A de 86,  
 un 3,5 % en peso de una solución al 70 % en peso (en carbonato de propileno) de compuesto (B.1),  
 un 6 % en peso de una dispersión acuosa al 65 % en peso del compuesto de silicona según el ejemplo 2 del documento EP-A 0 738 747 (C.1)  
 un 2 % en peso de hollín,  
 un 0,5 % en peso de un agente espesante a base de poliuretano.

30 Se obtuvo la dispersión acuosa de acuerdo con la invención Disp.2 con un contenido en sólidos del 35 % y una viscosidad cinemática de 25 s a 23 °C, determinada según la norma EN ISO 2431, actualización de mayo 1996.

#### II. Fabricación de un cuerpo plano

35 Se fabricó una capa de polímero de silicona que puede grabarse por láser con una superficie lisa a base de un elastómero de silicona de 2 componentes que contiene carga que cura a temperatura ambiente, mezclándose los dos componentes de manera intensiva entre sí y aplicándose con ayuda de un revestimiento con raqueta sobre una lámina de cubierta de PET temporal. Se dejó curar la capa de silicona durante 16 horas a temperatura ambiente. La capa de silicona elastomérica reforzada así químicamente se fijó con ayuda de un adhesivo de silicona sobre un tejido de poliéster como elemento de soporte. La capa de polímero elastomérica reforzada obtenida tras la separación de la capa de cubierta de PET temporal con soporte de tejido presentaba un espesor de capa total de 1,7 mm. El cuerpo plano obtenido (no estructurado) se confeccionó antes de la estructuración posterior por medio de láser en piezas de placa de aproximadamente 40 x 100 cm.

45 Para la estructuración del cuerpo plano se usó una máquina de grabado por láser de  $CO_2$  del tipo BDE 4131 (empresa Stork Prints Austria GmbH, Kufstein). La máquina dispone de 3 láseres de  $CO_2$  sellados con una potencia nominal de en cada caso 250 W, los correspondientes componentes ópticos así como la correspondiente periferia para el control, enfriamiento del láser, recogida de aire de escape y tratamiento de aire de escape. El sistema de alojamiento cilíndrico estaba constituido o bien por un tambor de metal cilíndrico de pared plana o por conos de metal, en los que se introduce un denominado manguito de impresión, constituido por un cilindro hueco cilíndrico (en la mayoría de los casos estructurado con múltiples capas) de uno o varios plásticos. El control del láser se realizaba a través de ordenador de control unido por medio de un software especial de emisión. El software de emisión interpreta el motivo existente como mapa de bits en escala de grises como perfil de una línea a modo de pixel.  
 50 Cada escala de grises corresponde a una determinada profundidad de grabado o potencia de grabado en el respectivo punto del motivo. De manera ideal se ajusta de manera aproximadamente lineal la relación entre el valor de escala de grises y la profundidad de grabado.

El cuerpo plano (no estructurado) se encontraba como capa plana y se fijó en un elemento de alojamiento cilíndrico durante la duración del grabado. Durante el procedimiento de grabado se desplazó el elemento de alojamiento cilíndrico giratorio con la matriz que va a mecanizarse de manera uniforme con respecto al rayo láser en dirección axial. De esta manera, el rayo láser pasa por encima de toda la superficie que va a mecanizarse del cuerpo plano.

- 5 El cuerpo plano (no estructurado) de acuerdo con el ejemplo II. se grabó con un motivo que estaba compuesto de una combinación de los dos siguientes motivos individuales de acuerdo con la tabla 1.

Tabla 1: motivos individuales del motivo sobre el cuerpo plano (estructurado)

N.º de motivo individual	Función	Tipo de motivo
1	escudillas	escudillas con diámetro = 72 $\mu\text{m}$ distancia entre centros = 100 $\mu\text{m}$ (en forma de una trama autotípica invertida de 100 l/cm = 254 lpi con un valor tonal del 40 %)
2	microrrugosidad	patrón de rugosidad con amplitud de rugosidad = 30 $\mu\text{m}$ frecuencia de rugosidad = 30 $\mu\text{m}$
lpi = líneas por pulgada		

- 10 De esta manera se obtuvo un cuerpo plano (estructurado) con superficie rugosa y aproximadamente 10000 escudillas /  $\text{cm}^2$ . La profundidad de las escudillas grabadas ascendía a aproximadamente 80  $\mu\text{m}$ . El cuerpo plano (estructurado) se limpió posteriormente con ayuda de una mezcla de agua-tensioactivo y se usó directamente para procedimientos de revestimiento de acuerdo con la invención.

### III. Preparación de formulaciones acuosas para la capa de cubierta

#### III.1 Preparación de una formulación acuosa de acuerdo con la invención WF.1

- 15 En un recipiente agitador se mezclaron con agitación:

un 7 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 125 nm), contenido en sólidos: 40 %) de un poliuretano blando ( $\alpha$ 1.1), preparado a partir de hexametildiisocianato (a1.1) e isoforondiisocianato (a1.2) en la proporción en peso 13:10 como diisocianatos y como dioles un poliésterdiol (b1.1) con un peso molecular  $M_w$  de 800 g/mol, preparado mediante policondensación de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,4-dihidroximetilciclohexano (mezcla de isómeros) en una proporción molar de 1:1:2, un 5 % en peso de 1,4-butanodiol (b1.2), un 3 % en peso de polietilenglicol metilado una vez (c.1) así como un 3 % en peso de  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ , % en peso respectivamente con respecto a poliésterdiol (b1.1), punto de ablandamiento de 62 °C, el ablandamiento comienza a 55 °C, dureza Shore A de 54, un 65 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 150 nm) de un poliuretano duro ( $\alpha$ 2.1) mediante reacción de isoforondiisocianato (a1.2), 1,4-butanodiol (b1.2) y  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ , punto de ablandamiento de 170 °C, dureza Shore A de 90, un 3,5 % en peso de una solución al 70 % en peso (en carbonato de propileno) de compuesto ( $\beta$ .1), contenido en NCO del 12 %, un 2 % en peso de hollín.

- 30 Se obtuvo la formulación acuosa WF.1. Observación: el compuesto (B.1) era idéntico al compuesto ( $\beta$ .1).

#### 111.2 Preparación de una formulación acuosa de acuerdo con la invención WF.2

En un recipiente agitador se mezclaron con agitación:

35 un 7 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 125 nm), contenido en sólidos: 40 %) de un poliuretano blando ( $\alpha$ 1.1), preparado a partir de hexametildiisocianato (a1.1) e isoforondiisocianato (a1.2) en la proporción en peso 13:10 como diisocianatos y como dioles un poliésterdiol (b1.1) con un peso molecular  $M_w$  de 800 g/mol, preparado mediante policondensación de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,4-dihidroximetilciclohexano (mezcla de isómeros) en una proporción molar de 1:1:2, un 5 % en peso de 1,4-butanodiol (b1.2), un 3 % en peso de polietilenglicol metilado una vez (c.1) así como un 3 % en peso de  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ , % en peso respectivamente con respecto a poliésterdiol (b1.1), punto de ablandamiento de 62 °C, el ablandamiento comienza a 55 °C, dureza Shore A de 54, un 65 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 150 nm) de un poliuretano duro ( $\alpha$ 2.2), que puede obtenerse mediante reacción de isoforondiisocianato (a1.2), 1,4-butanodiol (b1.2), ácido 1,1-dimetilolpropiónico, hidrato de hidrazina y polipropilenglicol con un peso molecular  $M_w$  de 4200 g/mol (b1.3), el

poliuretano ( $\alpha$ 2.2) tenía un punto de ablandamiento de 195 °C, dureza Shore A de 90, un 3,5 % en peso de una solución al 70 % en peso (en carbonato de propileno) de compuesto ( $\beta$ .1), contenido en NCO del 12 %, y un 2 % en peso de hollín.

- 5 Se obtuvo la dispersión acuosa de acuerdo con la invención WF.2 con un contenido en sólidos del 35 % y una viscosidad cinemática de 25 s, determinada a 23 °C según la norma DIN EN ISO 2431, actualización de mayo 1996.

IV. Aplicación de dispersiones de acuerdo con la invención sobre cuerpos planos de II.

- 10 El cuerpo plano se colocó sobre una base calefactable y se calentó hasta 80 °C. A continuación se aplicó por pulverización mediante varias boquillas pulverizadoras la Disp.1 o Disp.2, y concretamente en cada caso 60 g/m<sup>2</sup> (húmedo). Se dejó solidificar a 80 °C hasta que la superficie ya no estaba pegajosa. Se obtuvo un cuerpo plano revestido con una capa de cubierta.

V. Aplicación de capa de unión sobre cuero y sobre cuerpos planos revestidos con una capa de cubierta de IV. y transferencia de los revestimientos del cuerpo plano revestido al cuero

- 15 Sobre los cuerpos planos revestidos con una capa de cubierta de IV. se aplicó mediante dos boquillas pulverizadoras de manera análoga a IV. WF.1 o WF.2, y concretamente 70 g/m<sup>2</sup> (húmedo). Se dejó secar en un secador de aire a 80 °C, hasta que la superficie ya no estaba pegajosa. Se obtuvo un cuerpo plano revestido con una capa de cubierta y una capa de unión.

- 20 Sobre un cuero de napa vacuno curtido convencionalmente con cromo (III) se aplicó WF.1 o WF.2 con ayuda de una pistola de pulverización, y concretamente 50 g/m<sup>2</sup> (húmedo). Se almacenó durante dos minutos a temperatura ambiente, después el cuero de napa vacuno revestido tenía un buen tacto en seco.

A continuación se puso el cuero de napa vacuno revestido con el revestimiento hacia abajo sobre el cuerpo plano revestido con una capa de cubierta y una capa de unión y se presionó en una prensa calentada (90 °C) con ayuda de soportes elásticos a la compresión a una presión de 200 kPa durante un espacio de tiempo de 15 segundos. Se obtuvo un cuero de napa vacuno revestido de acuerdo con la invención L.1.

- 25 El cuerpo plano (no revestido) pudo separarse fácilmente y sin residuos del cuero de napa vacuno revestido de acuerdo con la invención L.1 o L.2 y pudo usarse inmediatamente de nuevo.

Los cueros de napa vacunos de acuerdo con la invención L.1 o L.2 tenían las siguientes propiedades: fuerza adhesiva de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11644 con un adhesivo de cianoacrilato: valor en seco: 21,3 N/cm, valor en húmedo: 10,3 N/cm o 10,5 N/cm

- 30 Solidez al rozamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11640:  
solidez al rozamiento con gasolina, sometida a prueba con gasolina de lavado: nota 5 para 20x  
solidez al rozamiento con jabón neutro: nota 5 para 100x  
solidez al rozamiento con disolventes, sometida a prueba con etanol: nota 5  
solidez al rozamiento en húmedo, nota de 4 a 5 para 500x  
35 solidez al rozamiento con sudor: nota 5 para 100x  
solidez al rozamiento en seco: nota 5 para 2.000x

VI. Revestimiento de un material textil no tejido

Se partió de un material textil no tejido (poliéster) y un cuerpo plano (estructurado) de acuerdo con II.

VI.1 Preparación de dispersiones acuosas de acuerdo con la invención Disp.3 y Disp.4

- 40 Se mezclaron en un recipiente agitador con agitación:

- 45 un 10 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 125 nm) de un poliuretano termoplástico (A1.1), preparado a partir de hexametildiisocianato (a1.1) e isoforondiisocianato (a1.2) en la proporción en peso 13:10 como diisocianatos y como dioles un poliésterdiol (b1.1) con un peso molecular M<sub>w</sub> de 800 g/mol, preparado mediante policondensación de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,4-dihidroximetilciclohexano (mezcla de isómeros) en una proporción molar de 1:1:2, un 5 % en peso de 1,4-butanodiol (b1.2), un 3 % en peso de polietilenglicol metilado una vez (c.1) así como un 3 % en peso de H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH, % en peso respectivamente con respecto a poliésterdiol (b1.1), punto de ablandamiento de 62 °C, el ablandamiento comienza a 55 °C, dureza Shore A de 54,

- 50 un 60 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 150 nm) de un poliuretano duro (A<sup>1</sup>.2) mediante reacción de isoforondiisocianato, 1,4-butanodiol y H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH, dureza Shore A de 86,  
un 3,5 % en peso de una solución al 70 % en peso (en carbonato de propileno) del compuesto (B.1) (véase anteriormente), contenido en NCO del 12 %, un 6 % en peso de una dispersión acuosa al 60 % en peso del compuesto de silicona según el ejemplo 2 del

documento EP-A 0 738 747 (C.1)

un 2 % en peso de hollín,

un 0,5 % en peso de un agente espesante a base de poliuretano,

5 un 1 % en peso de microesferas huecas, de diámetro promedio 20  $\mu\text{m}$ , de poli(cloruro de vinilideno), rellenas con isobutano,

un 15 % en peso de gel de sílice.

Se obtuvo la dispersión acuosa de acuerdo con la invención Disp.3 con un contenido en sólidos del 30 % y una viscosidad cinemática de 25 s a 23 °C, determinada según la norma EN ISO 2431, actualización de mayo 1996.

Se mezclaron en un recipiente agitador con agitación:

10 un 10 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 125 nm) de un poliuretano termoplástico (A1.1), preparado a partir de hexametildiisocianato (a1.1) e isoforondiisocianato (a1.2) en la proporción en peso 13:10 como diisocianatos y como dioles un poliésterdiol (b1.1) con un peso molecular  $M_w$  de 800 g/mol, preparado mediante policondensación de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,4-dihidroximetilciclohexano (mezcla de isómeros) en una proporción molar de 1:1:2, un 5 % en peso de 1,4-butanodiol (b1.2), un 3 % en peso de polietilenglicol metilado una vez (c.1) así como un 3 % en peso de  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ , % en peso respectivamente con respecto a poliésterdiol (b1.1), punto de ablandamiento de 62 °C, el ablandamiento comienza a 55 °C, dureza Shore A de 54,

15 un 60 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 150 nm) de un poliuretano duro (A2.2), que puede obtenerse mediante reacción de isoforondiisocianato, 1,4-butanodiol, ácido 1,1-dimetilolpropiónico, hidrato de hidrazina y polipropilenglicol con un peso molecular  $M_w$  de 4200 g/mol, punto de ablandamiento de 195 °C, dureza Shore A de 86,

20 un 3,5 % en peso de una solución al 70 % en peso (en carbonato de propileno) del compuesto (B.1) (véase anteriormente), contenido en NCO del 12 %, un 6 % en peso de una dispersión acuosa al 60 % en peso del compuesto de silicona según el ejemplo 2 del

25 documento EP-A 0 738 747 (C.1)

un 2 % en peso de hollín,

un 0,5 % en peso de un agente espesante a base de poliuretano,

30 un 1 % en peso de microesferas huecas, de diámetro promedio 20  $\mu\text{m}$ , de poli(cloruro de vinilideno), rellenas con isobutano,

un 15 % en peso de gel de sílice.

Se obtuvo la dispersión acuosa de acuerdo con la invención Disp.4 con un contenido en sólidos del 30 % y una viscosidad cinemática de 25 s a 23 °C, determinada según la norma EN ISO 2431, actualización de mayo 1996.

VI.2 Aplicación de dispersiones de acuerdo con la invención sobre cuerpos planos de II.

35 El cuerpo plano de II. se colocó sobre una base calefactable y se calentó hasta 80 °C. A continuación se aplicó por pulverización mediante varias boquillas pulverizadoras la Disp.3 o Disp.4, y concretamente 80  $\text{g}/\text{m}^2$  (en húmedo). Se dejó solidificar a 80 °C hasta que la superficie ya no estaba pegajosa. Se obtuvieron cuerpos planos revestidos con una capa de cubierta.

40 Sobre el cuerpo plano revestido con una capa de cubierta de VI. se aplicó mediante boquillas pulverizadoras de manera análoga a V. WF.1 o WF.2, y concretamente en cada caso 50  $\text{g}/\text{m}^2$  (en húmedo). Se dejó secar en un secador de aire a 80 °C hasta que la superficie ya no estaba pegajosa. Se obtuvieron cuerpos planos revestidos con una capa de cubierta y una capa de unión.

Sobre material textil no tejido se aplicó WF.1 o WF.2, y concretamente en cada caso 50  $\text{g}/\text{m}^2$  (en húmedo). Se almacenó durante dos minutos a temperatura ambiente, después los materiales textiles no tejidos revestidos tenían un buen tacto en seco.

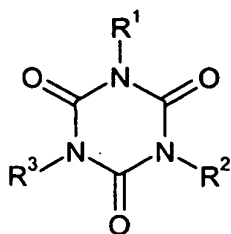
45 A continuación se pusieron los materiales textiles no tejidos revestidos con el revestimiento hacia abajo sobre el cuerpo plano revestido con una capa de cubierta y una capa de unión y se presionó en una prensa calentada (90 °C) con ayuda de soportes elásticos a la compresión a una presión de 200 kPa durante un espacio de tiempo de 15 segundos. Se obtuvo material textil no tejido revestido de acuerdo con la invención VS.1 y VS.2.

50 El cuerpo plano (no revestido) pudo separarse fácilmente y sin residuos del material textil no tejido revestido de acuerdo con la invención VS.1 o VS.2 y pudo usarse inmediatamente de nuevo. Los materiales textiles no tejidos revestidos de acuerdo con la invención VS.1 y VS.2 eran elásticos, de respiración activa, de dimensión estable y tenían un tacto muy bueno.

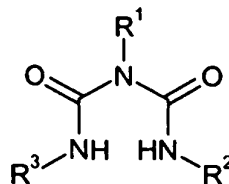
## REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa que contiene

- (A) al menos un poliuretano,  
 (B) al menos un compuesto de fórmula general I a o I b



I a



I b

5

en las que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser iguales o distintos y se seleccionan de  $A^1$ -NCO y  $A^1$ -NH-CO-X, en los que  $A^1$  es un espaciador con 2 a 20 átomos de C y X se selecciona de  $O(AO)_xR^4$ , AO es óxido de alquileo  $C_2$ - $C_4$ , x es un número entero en el intervalo de 1 a 50 y  $R^4$  se selecciona de hidrógeno y alquilo  $C_1$ - $C_{30}$ ,

10

(C) y al menos un compuesto de silicona con grupos reactivos,

seleccionándose el compuesto de silicona (C) de compuestos de silicona con uno a cuatro grupos amino por molécula, compuestos de silicona con uno a cuatro grupos aminoalquilamino por molécula y compuestos de silicona con uno a cuatro grupos COOH por molécula.

15

2. Dispersión acuosa según la reivindicación 1, **caracterizada por que** AO se selecciona de óxido de etileno y óxido de propileno.

3. Dispersiones acuosas según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas por que** contienen adicionalmente

(D) al menos un polidi-alquil( $C_1$ - $C_4$ )siloxano que no presenta ni grupos amino ni grupos COOH.

20

4. Dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas por que**  $A^1$  se selecciona de fenileno, toluileno y alquileo  $C_2$ - $C_{12}$ .

5. Uso de dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 4 para la fabricación de sustratos planos de múltiples capas.

25

6. Procedimiento para la fabricación de sustratos planos de múltiples capas usando dispersiones acuosas según una de las reivindicaciones 1 a 4.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por que** se fabrica en una primera etapa un cuerpo plano de una silicona, que se dota en una segunda etapa de una estructura, en la tercera etapa se aplica la dispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4 sobre el cuerpo estructurado y se cura, y en una cuarta etapa se transfiere la capa de las etapas mencionadas anteriormente a un sustrato plano.

30

8. Sustrato plano de múltiples capas, fabricado según un procedimiento según una de las reivindicaciones 6 o 7.

9. Sustrato plano de múltiples capas según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el sustrato plano se selecciona de láminas de plástico, cuero, cuero sintético, material textil y cuerpos moldeados de plástico.

10. Uso de sustratos planos de múltiples capas según las reivindicaciones 8 o 9 para la fabricación de partes interiores de automóviles, zapatos, materiales textiles y muebles.

35

11. Partes interiores de automóviles, zapatos, materiales textiles y muebles, fabricados usando sustratos planos de múltiples capas según las reivindicaciones 8 o 9.